COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTIÈME

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-MARS 1955.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins 55.

—

1955

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1955.

SCIENCES MATHÉMATIQUES

Section Ire. — *Géométrie.*

MM.
Hadamard (*Jacques*-Salomon), G. O. ❋.
Borel (Félix-Édouard-Justin-*Émile*), G. C. ❋, ✠, ✠.
Julia (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ✠.
Montel (*Paul*-Antoine), G. O. ❋.
Denjoy (*Arnaud*), O. ❋.
Garnier (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.

Section II. — *Mécanique.*

Villat (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
Caquot (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ✠.
Pérès (*Joseph*-Jean-Camille), C. ❋.
Beghin (*Henri*), ❋.
Roy (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ❋.
Leray (*Jean*), ❋.

Section III. — *Astronomie.*

Maurain (*Charles*), G. O. ❋.
Fayet (*Gaston*-Jules), O. ❋.
Chazy (*Jean*-François), C. ❋, ✠.
Danjon (*André*-Louis), C. ❋, ✠.
Baillaud (*Jules*), O. ❋, ✠.
Couder (*André*-Joseph-Alexandre), ❋.

Section IV. — *Géographie et Navigation.*

Tilho (*Jean*-Auguste-Marie), G. O. ❋, ✠.
Durand-Viel (*Georges*-Edmond-Just), G. C. ❋, ✠, ✠.
Barrillon (*Émile-Georges*), C. ❋.
Martonne (*Emmanuel*-Louis-Eugène de), O. ❋.
Cot (*Donatien*), G. O. ❋.
Poivilliers (*Georges*-Jean), O. ❋, ✠.

Section V. — *Physique générale.*

MM.
JOLIOT (*Frédéric*), C. ❋, ♅.
CABANNES (*Jean*), C. ❋, ♅.
RIBAUD (*Gustave*-Marcel) C. ❋, ♅.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), ❋.
DARMOIS (Émile-*Eugène*), O. ❋, ♅.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), O. ❋.

SCIENCES PHYSIQUES

Section VI. — *Chimie.*

BERTRAND (*Gabriel*-Émile), G. O. ❋.
DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ❋.
LEBEAU (*Paul*-Marie-Alfred), C. ❋.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), C. ❋.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), O. ❋.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), O. ❋, ♅.

Section VII. — *Minéralogie.*

JACOB (*Charles*-François-Étienne), C. ❋, ♅.
MAUGUIN (*Charles*-Victor), O. ❋.
GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ❋.
MICHEL-LÉVY (*Albert*-Victor), C. ❋, ♅.
FALLOT (*Paul*), ❋.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ❋.

Section VIII. — *Botanique.*

BLARINGHEM (*Louis*-Florimond), C. ❋.
CHEVALIER (*Auguste*-Jean-Baptiste), C. ❋.
SOUÈGES (Étienne-Charles-*René*), O. ❋.
HEIM (*Roger*-Jean), O. ❋, ♅.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ❋.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ❋, ♅.

Section IX. — *Économie rurale.*

JAVILLIER (Jean-*Maurice*), C. ❋, ♅.
MAYER (*André*), C. ❋.
LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), O. ❋.

MM.
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, 🎖
. . . .

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie.*

CAULLERY (*Maurice*-Jules-Gaston-Corneille), C. ❋.
ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ❋.
WINTREBERT (*Paul* Marie-Joseph), ❋.
FAGE (Baptiste-*Louis*), O. ❋.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ❋.
CHAMPY (Paul-Émile-*Christian*), O. ❋, 🎖.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ❋.
BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, 🎖.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ❋.
LERICHE (*René*), C. ❋, 🎖.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ❋.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ❋, 🎖.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), G. O. ❋, pour les Sciences mathématiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), O. ❋, 🎖, pour les Sciences physiques.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), G. O. ❋.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), C. ❋.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ❋.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, 🎖.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ❋. 🎖.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. O. ❋.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ❋, 🎖.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), C. ❋.
LAGASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ❋.
DASSAULT (Darius-*Paul* BLOCH-), G. C. ❋, 🎖, 🎖.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

MM.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ❋, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
PICART (Théophile-*Luc*), C. ❋, à Floirac (Gironde).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ❋, ♗, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), O. ❋, à Vendresse (Ardennes).
GIGNOUX (*Maurice*-Irénée-Marie), O. ❋, à Grenoble.
LEJAY (*Pierre*), O. ❋, ♗, à Paris.
DEVAUX (*Henri*-Edgard), O. ❋, à Bordeaux.
TEILHARD DE CHARDIN (*Pierre*-Marie-Joseph), O. ❋, ♗, ♗, à New York.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), O, ❋, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ❋, à Genève (Suisse).
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), O. ❋, ♗, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), ❋, à Toulouse.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

ESNAULT-PELTERIE (*Robert*-Albert-Charles), O. ❋, à Genève (Suisse).
PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), G. O. ❋, à Paris.
CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), C. ❋, à Paris.
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ❋, ♗, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ❋, ♗, à Paris.
....

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ❋, à Bruxelles.
EINSTEIN (*Albert*), à Princeton (New-Jersey).
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ❋, à Uccle-Bruxelles.
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ❋, à Copenhague.
ADAMS (*Walter Sydney*), à Pasadena (Californie).
HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ❋, à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), à Zurich (Suisse).

MM.

SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ❋, à Stockholm.
FLEMING (Sir *Alexander*), C. ❋, à Londres.
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
DULAC (*Henri*-Claudius-Rosario), O. ❋, à Fayence (Var).
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevich), à Moscou.
WEYL (*Hermann*), à Zurich.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ❋, à Varsovie.
RIESZ (*Frederic*), à Budapest.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋, à Charmes-sur-Rhône (Ardèche).
. . . .

SECTION II. — *Mécanique* (10).

ROY (*Louis*-Maurice), ❋, à Toulouse.
THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
THULOUP (Émile-Adrien-*Albert*), C. ❋, à Grasse (Alpes-Maritimes).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋ à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).

MM.
KÁRMÀN (*Théodore* DE), O. ❋, à Pasadena (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Rome.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), ❋, à Lille.

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløsc (Danemark).
RUSSELL (*Henry Norris*), à Princeton (New Jersey).
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Hailsham (Angleterre).
SHAPLEY (*Harlow*), à Cambridge (Massachusetts).
DELPORTE (*Eugène*-Joseph), à Uccle-Bruxelles.
STØRMER (Fredrik *Carl* Mülertz), à Vestre Aker (Norvège).
STRATTON (*Frederick* John Marrian), ❋, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Stockholm.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ❋, ⚜, à Tananarive.
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ⚜, à Monaco.
MONOD (*André*-Théodore), ❋, à Dakar.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), O. ❋, à Strasbourg.
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).

SECTION V. — *Physique générale* (10).

TOWNSEND (*John* Sealy), ❋, à Oxford (Angleterre).
HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
REBOUL (*Georges*-Scipion-Antoine), O. ❋, ⚜, à Montpellier.
FORTRAT (*René*-Lucien), ❋, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile*-Jean-Charles), ❋, ⚜, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ❋, à Nancy.

MM.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
FOËX (*Gabriel*-Gustave), ❋, ⚕, à Strasbourg.
. . . .

SCIENCES PHYSIQUES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

WALDEN (*Paul*), à Gammertingen (Allemagne).
LOCQUIN (Émile-*René*), ❋, à Lyon.
COURTOT (*Charles*-Hippolyte), ❋, à Nancy.
ROBINSON (Sir *Robert*), à Oxford (Angleterre).
BRINER (*Émile*), ❋, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
DESCH (*Cecil Henry*), à Londres.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ❋, à Nancy.
BACKER (*Hilmar Johannes*), à Groningue (Pays-Bas).
ANDRIEUX (*Jean*-Lucien), ❋, à Grenoble.

SECTION VII. — *Minéralogie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ❋, à Liége (Belgique).
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Cambridge (Angleterre).
DALY (*Reginald Aldworth*), à Cambridge (Massachusetts).
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ❋, à Lille.
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), ❋, à Tananarive (Madagascar).
MORET (*Léon*-Marie-Louis), O. ❋, ⚕, à Grenoble.
ROYER (*Louis*-Michel), ❋, à Alger.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
. . . .

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

PERRIER DE LA BÂTHIE (Marie-Joseph-*Henri*-Alfred), à Saint-Pierre d'Albigny (Savoie).
NICOLAS (Léon-Marie-Joseph-*Gustave*), ❋, à Toulouse.
MERRILL (*Elmer Drew*), à Jamaica Plain (Massachusetts).
BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
BECQUEREL (*Paul*), ❋, à Neuilly (Seine).

MM.

LITARDIÈRE (*René*-Jean-Alexandre VERRIET DE), ✻, à Mazières-en-Gâtine (Deux-Sèvres).

GAUMANN (*Ernst*), à Zurich.

DANGEARD ((*Pierre*-Jean-Louis), ✻, ✠, à Bordeaux.

EMBERGER (*Louis*-Marie), ✻, à Montpellier.

MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).

SECTION IX. — *Économie rurale* (10).

MARCHAL (*Émile* Jules Joseph), à Bruxelles.

TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).

WAKSMAN (*Selman* Abraham), à New Brunswick (New-Jersey).

HITIER ((*Henri*-Joseph-Robert), G. O. ✻, à Revelles (Somme).

WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).

PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).

FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).

JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ✻, à Amiens.

MIÈGE (*Émile*), O. ✻, ✠, à Rabat (Maroc).

....

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie* (10).

PEYERIMHOFF DE FONTENELLE (Marie-*Paul* DE), O. ✻, à Paris.

ANCEL (*Paul*-Albert), ✻, à Paris.

BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ✠, à Paris.

POLICARD (*Albert*), O. ✻, ✠, à Paris.

HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).

KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).

HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.

DAWIDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).

VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), ✻, à Toulouse.

DE BEER (Sir *Gavin* Rylands), à Londres.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

HOLMGREN (*Israël*), G. ✻, à Stockholm.

REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ✻, à Tanger (Maroc).

BÉRARD (*Léon*-Eugène), C. ✻, à Lyon.

GALLAVARDIN (*Louis*-Bénédict), ✻, à Lyon.

ADRIAN (*Edgar Douglas*), ✻, à Cambridge (Angleterre).

HOUSSAY (*Bernard* Albert), O. ✻, à Buenos Aires.

MM.
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ✵, à Lyon.
. . . .
. . . .

SECTION XII. — *Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

WESTGREN ((*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ✵, à Visé (Belgique).
LANGMUIR (*Irving*), à Schenectady (New York).
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .
. . . .



COMPTES RENDUS
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 JANVIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE, PUIS DE M. LOUIS FAGE.

M. **Maurice de Broglie**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1954.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1955.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1954 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables des tomes 234 et 235 (1er et 2e semestres de l'année 1952) sont parues et ont été mises en distribution. Les Tables des tomes 236 à 239 sont en préparation.

Le volume des Tables générales pour la période 1895-1910, *Matières*, est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1955 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Index biographique des Membres et Correspondants de l'Académie des Sciences. — Une nouvelle édition est parue; elle est mise en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1954.

Section d'Astronomie. — M. **Ernest Esclangon**, le 28 janvier, à Eyrenville (Dordogne).

Section de Chimie. — M. **Pierre Jolibois**, le 18 février, à Paris.

Section d'Économie rurale. — M. **Albert Demolon**, le 23 octobre, à Paris.

Applications de la science à l'industrie. — M. **René Barthélemy**, le 12 février, à Antibes (Alpes-Maritimes).

Associés étrangers. — M. **Albert Francis Blakeslee**, le 16 novembre, à Northampton, (Massachusetts).

Membres élus depuis le 1er janvier 1954.

Section d'Astronomie — M. **André Couder**, le 14 juin, en remplacement de M. **Ernest Esclangon**, décédé.

Section de Chimie. — M. **Georges Chaudron**, le 29 novembre, en remplacement de M. **Pierre Jolibois**, décédé.

Section de Minéralogie. — M. **Pierre Pruvost**, le 24 mai, en remplacement de M. **Emmanuel de Margerie**, décédé.

Section d'Économie rurale. — M. **René Dujarric de La Rivière**, le 3 mai, en remplacement de M. **Emmanuel Leclainche**, décédé.

Membres non résidants. — M. **Léopold Escande**, à Toulouse, le 22 février, en remplacement de M. **Eugène Bataillon**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Alexander Fleming**, à Londres, le 15 février, en remplacement de M. **Maurice Lugeon**, décédé.

Membres à remplacer.

Section d'Économie rurale. — M. **Albert Demolon**, mort à Paris, le 23 octobre 1954.

Applications de la science à l'industrie. — M. **René Barthélemy**, mort à Antibes, Alpes-Maritimes, le 12 février 1954.

Associés étrangers. — M. **Albert Francis Blakeslee**, mort à Northampton (Massachussetts), le 16 novembre 1954.

Les huit places créées par le décret du 25 août 1954 restent à pourvoir.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1954.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Leonard Eugene Dickson**, le 17 janvier, à Harlingen, Texas (États-Unis).

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **André Donatien**, le 10 août, à Toulouse.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Auguste Lumière**, le 10 avril, à Lyon.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1954.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Joseph Kampé de Fériet**, le 14 juin, à Lille, en remplacement de M. **Léopold Escande**, élu Membre non résidant.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Gabriel Foëx**, le 1er mars, à Strasbourg, en remplacement de M. **Louis Néel**, élu Membre non résidant.

Pour la Section de Minéralogie. — M. **Louis Royer**, le 11 janvier, à Alger, en remplacement de M. **Paul Niggli**, décédé;

M. **Herbert Harold Read**, le 11 janvier, à Londres, en remplacement de M. **Alexandre Bigot**, décédé.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **Émile Miège**, le 8 février, à Rabat, en remplacement de M. **Philibert Guinier**, élu Membre de la Section.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Leonard Eugene Dickson**, mort à Harlingen, Texas (États-Unis), le 17 janvier 1954.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Robert Andrews Millikan**, mort à San Marino, Californie (États-Unis), le 29 décembre 1953.

Pour la Section de Minéralogie. — M. **Pierre Pruvost**, élu Membre de la Section, le 24 mai 1954.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **André Donatien**, mort à Toulouse, le 10 août 1954.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — Sir **Alexander Fleming**, élu Associé étranger, le 15 février 1954;

M. **Auguste Lumière**, mort à Lyon, le 10 avril 1954.

Pour les Sections des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie (1). — M. **Edwin Hubble**, Correspondant pour la Section d'Astronomie, mort à San Marino, Californie (États-Unis), le 28 septembre 1953;

M. **Manne Siegbahn**, élu Associé étranger, le 30 novembre 1953;

Les quatre places mises à la disposition de la Section, le 22 février 1954 restent à pourvoir.

M. **Maurice de Broglie**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Les fonctions que vous m'aviez confiées se terminent aujourd'hui et dans quelques instants je passerai la présidence, pour 1955, à M. Louis Fage. Quels peuvent être les sentiments de l'un des vôtres au moment de quitter la magistrature éphémère qu'il tient de vous, après avoir figuré pendant deux ans au bureau de votre Compagnie ?

C'est tout d'abord l'impression de beaucoup mieux connaître les détails du fonctionnement de l'Académie à tel point que je serais presque tenté de dire que ce ne sont pas les plus anciens qu'il faudrait appeler au bureau, mais plutôt les plus récemment élus pour les initier aux rouages du groupement dont ils font partie. En voyant de plus près à l'œuvre, le travail de nos secrétaires perpétuels, on apprécie mieux tout ce qu'on doit à leurs efforts de chaque jour, ainsi qu'aux membres de la Commission administrative.

On ne saurait trop louer le dévouement, à tous les échelons, des membres du personnel qui assure la bonne marche de nos séances, ni exprimer trop vivement notre gratitude à M. Pierre Gauja pour les précieux services qu'il nous rend depuis si longtemps; remercions aussi les rédacteurs des *Comptes rendus* qui s'acquittent parfaitement d'une tâche difficile.

Quand on ressent le poids des années, on ne peut se défendre d'une certaine mélancolie lorsqu'une tranche de vie vient de s'écouler; du moins celle-ci n'aura-t-elle fait que renforcer les sentiments affectueux que je vous porte, mes chers Confrères, en vous priant d'agréer mes meilleurs vœux pour cette nouvelle année.

Le très éminent biologiste qui va me succéder voit un nouvel intérêt s'attacher au domaine de ses travaux par les recherches actuelles sur les êtres vivants des grandes profondeurs sous-marines; il aura à ses côtés, dans la personne d'Armand de Gramont, le savant auquel on doit la création,

(1) Décision du 20 février 1950.

si nécessaire et si réussie, de l'Institut d'Optique. Je leur offre à tous deux mes meilleurs souhaits et je prie M. Louis Fage de bien vouloir occuper le fauteuil de président.

En prenant la Présidence, M. **Louis Fage**, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères.

Le cérémonial avec lequel vous êtes accoutumés d'accueillir vos nouveaux élus, bien que récemment et fort heureusement amélioré, demeure intentionnellement si discret qu'il ne permet pas au récipiendaire de vous remercier comme il devrait du grand honneur que vous venez de lui faire. Il n'est d'autre occasion pour lui de s'acquitter que lorsque — beaucoup plus tard — vos suffrages le portent à la présidence. Mais il constate alors que le corps électoral dont il avait eu à connaître s'est profondément modifié, et il lui arrive hélas ! de compter dans votre Compagnie plus de nouveaux que d'anciens.

Permettez, cependant, qu'en ce jour mes remercîments aillent à vous tous qui êtes, doublement ou simplement, responsables de ma présence à ce bureau.

Cette responsabilité, à l'instant où je la partage, j'en ressens tout le poids. Non que j'appréhende d'avoir à diriger des débats qui se déroulent suivant un rythme consacré par l'usage et dont je sais qu'ils sont toujours empreints de la plus parfaite bienveillance. Mais, votre Président représente l'Académie et ce rôle, en même temps qu'il lui confère toute sa noblesse, fait peser lourdement sur ses épaules la charge d'un tel honneur.

Peut-être, alors qu'il l'a acceptée, vaut-il mieux pour lui ne pas trop s'interroger sur tout ce que comporte une si haute mission et s'incliner simplement devant la règle de l'ancienneté et votre désir exprimé, en s'efforçant de s'inspirer de l'exemple de ses devanciers.

Le sort me vaut précisément de succéder à M. Maurice de Broglie que mon premier devoir est de remercier en votre nom pour avoir, durant une année, assumé, avec une si parfaite distinction, une tâche que sa haute autorité pouvait lui faire légère. En recevant le flambeau de sa main assurée, si je marque quelque émotion, je sais bien cependant que la flamme ne peut s'éteindre et je prends l'engagement d'y veiller avec constance et ferveur.

Aussi bien, les « Vestales » de ces lieux, si j'ose dire, sont nos Secrétaires perpétuels. Eux ne quittent jamais le temple; ils en connaissent les arcanes les plus secrètes et, avec un dévouement de tous les instants, ils nous guident dans notre marche et ne souffriraient pas que votre Président s'écartât

du droit chemin. En m'associant à l'hommage rendu par mes prédécesseurs à MM. Louis de Broglie et Robert Courrier, et à leurs collaborateurs, je reconnais simplement la longue suite des services éminents qu'ils ont rendus et rendent toujours à notre Compagnie et qui leur vaut notre profonde reconnaissance.

Je suis particulièrement heureux que vous ayez appelé à mes côtés notre Confrère M. de Gramont qui, l'an prochain, prendra ma place à ce fauteuil. Il m'a, dès longtemps, précédé dans notre Compagnie; ses conseils, dictés par l'expérience, me seront précieux et, dès cette année, sa présence au bureau sera hautement appréciée par nous tous.

Ainsi encadré, conseillé, me voici un peu rassuré et, je l'espère, vous aussi, mes chers Confrères, sur l'accomplissement de mon mandat éphémère.

Il est de tradition qu'en cette séance votre Président ait la liberté de présenter quelques remarques sur la marche de nos travaux, quelques suggestions sur des améliorations possibles à y apporter.

Je n'abuserai pas de ce privilège. Pas même pour vous dire combien nos séances perdraient d'un certain attrait si, rompant avec une longue habitude, elles devaient se dérouler dans le silence compassé qu'imposeraient cependant l'intérêt des communications qui nous sont faites, le respect de l'orateur et de nos hôtes. Pour ma part, je ne veux voir dans ce léger désordre apparent, qui peut surprendre les non initiés, que la manifestation, un peu exubérante, du vif plaisir que nous avons à nous retrouver chaque lundi et la mise à profit de ces réunions, où nulle part ailleurs tant de compétences diverses ne se trouvent assemblées, pour échanger en aparté les opinions les plus profitables sur des questions qui nous préoccupent. Je me hâte d'ajouter, mes chers Confrères, que vous trahiriez singulièrement mes paroles si vous les considériez comme un encouragement à des débordements d'éloquence particuliers; je demande seulement un peu d'indulgence à ceux qui nous critiquent, sachant par expérience qu'ici, comme en toutes choses, vous savez observer la mesure.

La tenue de nos Comités secrets, où s'applique sans effort la règle du silence, m'a frappé par le souci qui s'y manifeste d'apprécier scrupuleusement, quand l'occasion s'en présente, les mérites respectifs des candidats parmi lesquels nous avons à faire un choix. Dans une Compagnie aux disciplines aussi disparates que la nôtre, ce n'est pas là une mince affaire; et ainsi se trouvent justifiées la longueur des rapports détaillés qui nous sont lus et l'attention que vous portez à les écouter. Il arrive cependant qu'à la suite de ces lectures la discussion proprement dite, où les titres sont pesés et confrontés et qui constitue un élément essentiel pour asseoir une opinion, n'est abordée que tardivement et devant un auditoire moins nombreux. Peut-être conviendrait-il de rechercher une procédure qui permettrait de donner à ces discussions, avec toute leur ampleur, toute

leur efficacité, quitte à abréger les lectures, ce que semble autoriser l'examen préalable par chacun de nous des Notices distribuées à l'avance par les candidats ?

Peut-être, aussi, n'y aurait-il pas un inconvénient majeur à dispenser, pour alléger quelque peu leur tâche, nos Secrétaires perpétuels de la lecture complète des titres des communications déposées, à chaque séance, sur le bureau, et dont nous trouvons le texte dans les *Comptes-rendus* ?

Mais il ne vaut pas de s'arrêter à d'aussi modestes suggestions, pas plus qu'à quelques autres qui concerneraient notre régime intérieur dont, après tout, nous sommes maîtres et qu'il est toujours loisible de modifier, quand s'imposent à nous certaines réflexions sur de plus graves sujets.

Je préfère dire, par exemple, mon étonnement, partagé, j'imagine, par nombre d'autres voix, du peu de place que tient notre Académie dans les Conseils du Gouvernement.

Combien est-il étrange, en vérité, qu'à une époque où, dans tous les domaines, les connaissances scientifiques sont à la base de tout progrès; où les découvertes se multiplient, qui apportent des surprises si saisissantes que les idées et les choses qui semblaient les mieux établies s'en trouvent bouleversées, que l'économie du pays et sa santé morale, les rapports sociaux et les relations internationales en sont si profondément affectés; combien est-il étrange qu'un Gouvernement, écrasé sous le poids de tant de responsabilités, ne fasse pas délibérément appel à notre Compagnie pour l'éclairer sur les réformes qu'il projette, l'avertir des incidences, des conséquences de ses décisions !

J'entends bien que beaucoup d'entre nous, à titre individuel, font, heureusement, partie de commissions consultatives; qu'un Comité parlementaire pour les Sciences et les Techniques a même été créé, où certains ont accès, et j'aime à croire que leurs avis sont écoutés. Mais ce n'est pas, je pense, diminuer en quoi que ce soit leur haute autorité de dire que ces avis, ces conseils auraient un autre poids s'ils étaient donnés par l'Académie tout entière, saisie par le Gouvernement de questions précises et en ayant mûrement délibéré. L'Académie devrait être, en quelque sorte, le *Conseil Scientifique permanent du Gouvernement.*

Quand nous voyons, d'ailleurs, qu'au nouveau *Conseil supérieur de la Recherche scientifique et du Progrès technique* est confié le soin, à vrai dire fort délicat, de fixer et d'organiser les recherches d'intérêt national, nous sommes bien obligés de constater que ces attributions rejoignent simplement, une des activités assignées à l'Institut, dès sa fondation.

Nous devons cependant noter que nos Secrétaires perpétuels font partie de droit de ce nouveau Conseil et en remercier M. le Secrétaire d'État Longchambon. Nous espérons qu'ainsi une liaison fructueuse pourra s'établir entre cet organisme et l'Académie.

Que ce soit uniquement pour affirmer son rôle effectif dans la Nation, que ce soit peut-être, aussi, pour répondre à l'apostrophe inquiétante de l'Abbé Grégoire s'écriant à la Convention : « Dans un pays libre, les institutions inutiles ne doivent pas subsister et le fauteuil académique doit être renversé », le fait est que la loi de 1795 — ainsi que le rappelait pertinemment à la place que j'occupe notre Confrère M. Maurice Javillier — nous prescrit de suivre les travaux scientifiques et littéraires qui auront pour objet l'*utilité générale* et la *gloire de la République*. Ce texte est clair en ce qu'il trace un de nos devoirs, auquel nous n'avons nulle intention de nous dérober, mais encore faudrait-il qu'on nous donnât le moyen de nous y exercer.

En attendant, je vous convie, mes chers Confrères, à reprendre sans plus tarder le cours de nos travaux, assuré d'avance que, comme par le passé, ils seront utiles et contribueront largement au renom de la patrie.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Points critiques logarithmiques des inverses des fonctions analytiques uniformes.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

Sens de l'adjectif « logarithmique » qualifiant un point singulier. Inversion des fonctions uniformes à singularités totalement discontinues. Étude des points transcendants de la fonction inverse.

Dans ma Note du 8 juillet 1907 [1], on a relevé et blâmé l'expression de « point critique logarithmique ». En l'absence d'une terminologie fixée, ces mots désignaient sous forme condensée la propriété énoncée au début de la phrase où ils s'introduisaient pour la première fois.

Voici comment nous qualifions une *singularité accessible* a d'une fonction analytique $z(x)$.

Par hypothèse, x_0 étant un point régulier de $z(x)$, dont une branche est $\zeta_0(x) = z_0 + \sum_{m \geq 1} a_{0,m}(x - x_0)^m$, il existe dans le plan des x (sur la sphère de Riemann pour a ∞) un chemin $\gamma = \gamma(x_0, a)$ le long duquel $z(x)$ se prolonge en une branche $\zeta(x)$ régulière, jusqu'en a exclusivement.

γ est décrit par un point $x = \mu(t)$, t réel, $\mu(t)$ continue sur le segment $0 \leq t \leq 1$, $\mu(0) = x_0$, $\mu(1) = a$. Pour une suite $t_n (> 0)$, croissante tendant vers 1 et si $x_n = x(t_n)$,

[1] *Comptes rendus*, 145, 1907, p. 106.

dans un cercle majeur c_n de centre x_n, contenant $(x_n x_{n+1}, \gamma)$ (l'arc $x_n x_{n+1}$ de γ), $\zeta(x)$ coïncide avec une fonction holomorphe $\zeta_n(x) = \sum_{m \geq 0} a_{n,m}(x - x_n)^m$, le rayon de c_n tendant vers o quand t_n tend vers 1.

c désignant dans le plan des x la région contenant a (fini ou infini) et limitée par un cercle de centre a (fini) ou o (a infini), ξ étant un point quelconque de γ tel que l'arc $(\xi a, \gamma)$ soit dans c, nous prolongeons $\zeta(x)$ dans c de toute manière possible par des chemins issus de ξ et intérieurs à c. Nous négligeons le cas de a pole de $z(x)$.

1° a est un *point essentiel* si, dans un cercle particulier c', $\zeta(x)$ est uniforme, sans être méromorphe.

Les points essentiels a' de ζ situés dans c' peuvent ne pas être isolés et former un ensemble $\eta(c')$ dont la fermeture $\overline{\eta(c')}$ est continue ou discontinue. Les points de $\overline{\eta(c')}$-$\eta(c')$ sont *singuliers inaccessibles*.

2° et 3° Soit maintenant $\zeta(x)$ multiforme dans tout cercle c, mais tel qu'il existe un entier minimum $p \geq 2$ et un cercle c' où $f(x) = \zeta[(x-a)^p]$ (a fini) [$f(x) = \zeta(x^p)$, si a est ∞] soit uniforme dans c' :

(2°) Si $f(x)$ est méromorphe au point a, a est *critique algébroïde* ;

(3°) Si a est essentiel pour $f(x)$, a est *critique essentiel* pour $z(x)$.

4° a sera dit *critique logarithmique* si, quel que soit c, le prolongement de $\zeta(x)$ dans c donne une infinité de branches $z(x)$ distinctes.

Une singularité accessible ni polaire ni algébroïde est dite *transcendante*.

Quant x décrit γ jusqu'en a exclu $(0 < t < 1)$, $z = \zeta[x(t)] = \gamma(t)$ décrit une courbe Γ. Supposons γ et Γ tracées sur les surfaces de Riemann $\mathcal{R}(x)$ et $\mathcal{R}(z)$ englobant les points à l'infini.

On peut supposer γ simple sur $\mathcal{R}(x)$ (sinon dans le plan des x). Car si γ présentait un cycle se fermant sur $\mathcal{R}(x)$ en un point ξ, on retrouverait pour $\zeta(x)$ une détermination de centre ξ déjà obtenue, et le cycle pourrait être retranché de γ sans changer $\zeta(x)$ aux points restants. Dès lors, γ étant simple sur $\mathcal{R}(x)$, Γ aussi est simple sur $\mathcal{R}(z)$, par la définition des surfaces de Riemann. $\zeta(x)$ est uniforme sur l'ensemble des c_n tracés dans $\mathcal{R}(x)$, sinon dans le plan des x.

Soit $x = \mathrm{F}(z)$. *Si* $\mathrm{F}(z)$ *est uniforme*, Γ *est simple sur le plan des* z, identique à $\mathcal{R}(z)$.

Quand x tend vers a sur γ (t tend vers 1), si z décrivant Γ approche indéfiniment deux points distincts b et b', l'ensemble des points d'accumulation possibles de z est un continu B joignant b et b'. Au voisinage de tout point de B, $\mathrm{F}(z)$ approche indéfiniment de a; B est alors une ligne singulière de $\mathrm{F}(z)$. En conséquence :

Théorème. — *Si, la fonction* $x = \mathrm{F}(z)$ *étant uniforme, l'ensemble* E *de ses points essentiels* (inaccessibles ou non) *est totalement discontinu, les points singuliers transcendants* a *de* $z(x)$ *sont les diverses valeurs limites uniques vers lesquelles*

$F(z)$ *peut tendre quand* z *décrit un arc simple étranger à* E *et aboutissant en un point* b *de* E.

E ne contenant pas de ligne singulière, $z=\gamma(t)$ tend vers un point unique b; Γ est un arc simple joignant z_0 à b.

Si la singularité a est polaire ou algébroïde pour $\zeta(x)$, il s'ensuit $a=F(b)$, $F(z)$ étant régulier ou possédant un pôle au point b (a et b finis ou infinis); b est étranger à E.

Si donc a est singulier transcendant pour $z(x)$, b appartient à E, et z décrivant Γ, $F(z)=x$ tend vers a.

Réciproquement, d'une part si b est étranger à E, $a=F(b)$ ne peut être pour $z(x)$ qu'une singularité polaire ou algébroïde.

D'autre part, si b est dans E, et s'il existe un arc-intervalle $\Gamma(z_0, b)$ étranger à E, sur lequel $x=F(z)$ tend vers une limite a, donc si x décrit un arc $\gamma(x_0, a)$, on peut supposer, quitte à déformer arbitrairement peu Γ au voisinage de ces points, que Γ évite les pôles et les zéros de $F'(z)$. Dès lors, $x(z)$ est holomorphe sur Γ diminué de b, et $z(x)$ est holomorphe en x sur γ, a exclu; a ne peut pas être un point régulier ni algébroïde de $z(x)$ avec la valeur $z(a)=b$. Donc, a est une singularité transcendante.

Si E se réduit à un point, par exemple à $b\infty$, propriété caractérisant les fonctions méromorphes, on voit que les seuls points transcendants possibles de $z(x)$ sont les valeurs limites de $F(z)$ sur des lignes simples $\Gamma(z_0, b)$ s'éloignant indéfiniment dans le plan des z. Pour ma Note de 1907 j'avais naturellement fait ce raisonnement élémentaire.

Revenons au cas général de E totalement discontinu. Sauf peut-être dans des conditions très particulières, *a est critique logarithmique.*

Supposons *a essentiel* [si a est critique, on considère $f(x)$]. *a ne peut pas être isolé.* Car $z(x)$ prendrait une même valeur en une infinité de points x au voisinage de a; $x=F(z)$ ne serait pas uniforme. Donc :

$\overline{\eta(c')}=P$ est parfait (dans c'); $c'-P$ est un ensemble ouvert. ξ étant un point de $\gamma=(x_0, \alpha)$ tel que $\gamma_0=(\xi a, \gamma)$ soit dans c', désignons par R la région de $c'-P$ contenant ξ; R est la région de c' où $\zeta(x)$ se prolonge. R contient γ_0-a. La frontière f de R est composée de P et d'un système φ d'arcs de la circonférence i' de c', limités à des points de P. Les continus majeurs (inextensibles, éventuellement des points) α de P ou bien sont intérieurs à c' (soit p' leur groupe), ou bien (groupe p'') joignent les extrémités d'un arc de i' étranger à f.

Dans le plan des z, il correspond : à P, une partie Q de E, à ξ, ω sur $\Gamma(z_0, b)$; à γ_0, $\Gamma_0(\omega, b)$; à R, une région S contenant Γ_0 (sauf b); à f, la frontière F de S, composée de Q et d'un système d'arcs Φ; à p' et à p'', des parties q', q'' de Q; $\Phi+q''$ est une courbe fermée dont une région $C'=S+q'$.

Formons un quadrillage du plan des x [du feuillet de $\mathcal{R}(x)$ où $z=\zeta(x)$] de côté δ. Excluons les carrés fermés joints à P. Une région du complémentaire (δ assez petit) contient ξ. Sa frontière, limitée à sa partie intérieure à R, est formée de lignes polygonales, dont chacune divise R en deux régions. Un continu majeur déterminé α est séparé de ξ par une de ces lignes, soit ϖ. Si α est dans p', ϖ finit par être un polygone fermé. Si α est dans p'', ϖ joint toujours deux points de i'. Dirigeons ϖ de façon que la région de $R-\varpi$ contenant ξ soit du côté positif de ϖ. Nous l'appelons ϖ^+. L'autre sera ϖ^-, contenant α ou (si α est dans p'') ayant α pour une partie de sa frontière. A ϖ dans R, il correspond Π dans S.

Quand δ tend vers o (par bipartition indéfinie), et α étant majeur, d'une part tout point de R ou de P — α finit par être dans ϖ^+ (ce point est séparé de α), d'autre part la distance de tout point de ϖ à α tend vers o. Simultanément l'ensemble d'accumulation de la suite des Π est singulier. Il ne peut être discontinu. C'est donc un point unique $\beta = \beta(\alpha)$ de Q. Π sépare ω de β comme ϖ sépare ξ de α. Nous dirigerons Π de façon que ω soit dans Π^+; β sera dans Π^-.

Puisque conjointement tout point de R étranger à α et tout point de S différent de β finissent par être respectivement dans ϖ^+, dans Π^+, $z(x)$, *holomorphe dans* R, *est continu sur* R + P *avec la valeur constante* β *pour* x *sur* α.

Dans ϖ^+, donc dans R, un chemin simple $\lambda(\delta)$ joint ξ à ϖ et peut être supposé croissant quand δ tend vers o. $\sum\lambda(\delta)$ est un arc sans point double. Il lui correspond dans S un arc simple $\Gamma_0(\omega, \beta)$ diminué de son extrémité β. L'ensemble α_0 fermant $\Sigma\lambda(\delta)$ est un point ou un continu inclus dans α. Nous écrivons : $\sum\lambda(\delta) + \alpha_0 = \gamma_0(\xi, \alpha)$.

A un β *de* Q *il correspond un seul* α *de* P. Sinon, soit $\beta(\alpha) = \beta(\alpha') = \beta$. Pour δ assez petit, $\gamma_0(\xi, \alpha')$ est dans ϖ^+; $\Gamma_0[\omega, \beta(\alpha')]$ est dans Π^+, séparé de β par Π. Mais cela est absurde, $\beta(\alpha')$ étant β.

Q *est parfait dans* C'. Aucune de ses portions n'est de longueur finie. Il en est de même de P, pour les portions ne sectionnant pas de continu majeur α. La possibilité de ce cas, et particulièrement de celui où les α sont tous des points, nous ramène à une question que j'ai posée en 1909 [1].

Aucun continu partiel d'un α ne peut être frontière à une région où P n'aurait aucun point. Sinon, z serait la constante $\beta(\alpha)$ (Carleman).

En conséquence, *si* $x = F(z)$ *est méromorphe*, E étant $b = \infty$, le cas de a essentiel (uniforme ou critique) est impossible. Car P se composerait d'un seul continu. Donc *tout point transcendant de* $z(x)$ *est logarithmique.*

THERMOCINÉTIQUE. — *Quelques remarques au sujet du transfert de chaleur et de matière dans la couche limite.* Note (*) de M. **Gustave Ribaud.**

Pour l'étude de certains problèmes il est commode d'envisager les échanges au sein de la couche limite sous un aspect différent de l'aspect habituel.

Considérons d'abord le cas de l'écoulement laminaire le long d'un plan.

Transfert de matière dans la couche limite laminaire. — En ce qui concerne l'écoulement du fluide, on sait que l'épaisseur Δ de la couche limite est donnée par la relation

$$\Delta = 6\left(\frac{\nu x}{u_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

et que, d'autre part, la répartition des vitesses u dans cette couche limite peut

---

(1) *Comptes rendus*, **149**, 1909, p. 327.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

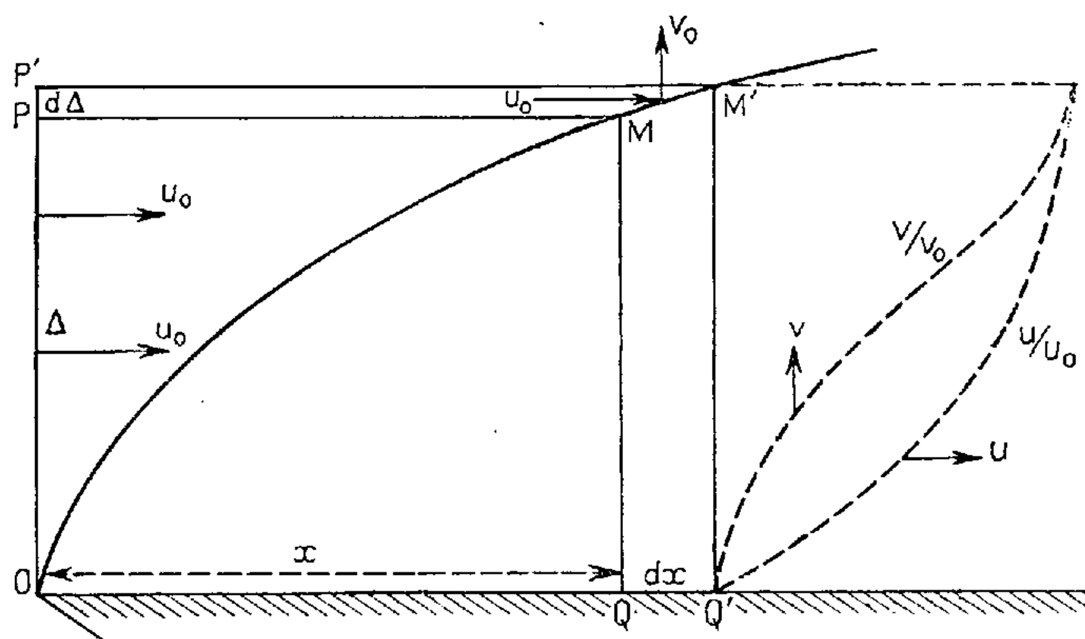
être représentée en première approximation par la parabole

$$\frac{u}{u_0} = \frac{2y}{\Delta} - \frac{y^2}{\Delta^2} = 2z - z^2 \qquad \left(z = \frac{y}{\Delta}\right). \tag{2}$$

Considérons la tranche OQMP, de longueur x, d'épaisseur Δ (*fig.*). Dans cette tranche il entre en OP une quantité de molécules par unité de temps que l'on peut représenter par $u_0\Delta$; par la section de sortie QM il sort un nombre de molécules donné par l'expression

$$\int_0^\Delta u\,dy = u_0\Delta\int_0^1 (2z - z^2)\,dz = \frac{2}{3}u_0\Delta \quad (^1).$$

Comme conséquence on peut considérer que 1/3 des molécules franchit le plan PM vers l'extérieur. Si l'on considère une tranche QQ′ correspondant à une variation $d\Delta$ de l'épaisseur de la couche limite, on peut traduire les faits en disant que, parmi les $u_0\,d\Delta$ molécules qui arrivent dans la zone MM′ de la couche limite, 2/3 seulement pénètrent dans la couche limite, l'autre tiers est refoulé vers l'extérieur.



Le résultat précédent tient évidemment au fait qu'il existe, en tout point à l'intérieur de la couche limite, une composante de vitesse v, normale au plan, régie par l'équation de continuité

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

d'où, en tenant compte des expressions (1) et (2), l'on déduit

$$\frac{v}{u_0} = \frac{1}{x}\left(\frac{y^2}{2\Delta} - \frac{y^3}{3\Delta^2}\right) \quad \text{et} \quad \frac{v_0}{u_0} = \frac{1}{3}\frac{d\Delta}{dx} = \mathcal{R}_{u_0 x}^{-\frac{1}{2}}. \tag{3}$$

La répartition de v/v_0 dans une tranche Q′M′ de la couche limite est donnée sur la figure; la valeur de v_0 à la frontière M est régie par l'équation (3).

(1) Une formule à trois termes dans l'expression (2) donnerait 7/10 au lieu de 2/3; il est entendu que l'on serrerait encore la réalité de plus près en prenant pour u/u_0 la fonction de Blasius.

Transfert de chaleur au sein de la couche limite. — Nous supposerons ici le cas où le nombre de Prandtl est égal à l'unité; on sait qu'alors la répartition des températures θ ([2]) dans la couche limite est régie par une relation identique à l'expression (2) :

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{2y}{\Delta} - \frac{y^2}{\Delta^2}. \tag{4}$$

Le flux calorifique introduit dans la section OP (*fig.*) peut être représenté par $C\rho u_0 \theta_0 \Delta$; le flux calorifique sortant par la face QM s'écrit :

$$C\rho \int_0^\Delta u\theta\, dy = C\rho u_0 \theta_0 \Delta \int_0^1 (2z - z^2)^2\, dz = \frac{8}{15} C\rho u_0 \theta_0 \Delta.$$

D'autre part le flux calorifique sortant par la face PM est égal à $(1/3) C\rho_0 u_0 \theta_0 \Delta$; la différence $C\rho_0 \theta_0 \Delta [1 - (8/15) - (1/3)]$ représente évidemment le flux calorifique cédé à la paroi entre O et Q.

Un calcul plus serré de la quantité entre parenthèses montre qu'elle est sensiblement égale à $1/9$ et que le flux cédé à la paroi s'écrit :

$$\Phi = \frac{1}{9} C\rho u_0 \theta_0 \Delta = \frac{1}{9} u_0 Q_f \Delta. \tag{5}$$

Q_f désignant la chaleur potentielle emmagasinée dans l'unité de volume du fluide abordant la plaque.

Il va de soi que, dans la tranche QQ′ correspondant à un accroissement $d\Delta$ de la couche limite, le flux thermique entrant entre P et P′ se divise en trois parties : $1/3$ environ ne pénètre pas dans la couche limite, la moitié environ sort par le plan MM′ et enfin $1/9$ est cédé à la paroi.

Ces résultats peuvent, bien entendu, être retrouvés en partant du fait que le flux local cédé à la tranche dx peut s'écrire successivement, en tenant compte des équations (5) et (1) :

$$\lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{y=0} dx = \frac{2\lambda\theta_0}{\Delta} dx = \frac{1}{9} \frac{\lambda u_0 \theta_0}{\nu} d\Delta = \frac{1}{9} C\rho u_0 \theta_0\, d\Delta.$$

Transfert de matière et de chaleur dans une couche limite turbulente. — Dans une couche limite turbulente les phénomènes se présentent sous un aspect identique au cas de la couche laminaire. Si nous supposons ici encore le nombre de Prandtl égal à l'unité, la répartition des vitesses et des températures est donnée par une même relation $u/u_0 = \theta/\theta_0 = (y/\Delta)^{1/7}$.

Les intégrations $\int_0^\Delta u\, dy$ et $\int_0^\Delta u\theta\, dy$ montrent respectivement que $1/8$ des molécules d'une tranche $d\Delta$ ne pénètre pas dans la couche limite et que $7/9$ de

---

([2]) Nous prenons la température de la paroi comme zéro; celle du fluide en amont a pour valeur θ_0.

la quantité de chaleur entrée dans la tranche Δ est véhiculée au delà; la différence $1-(1/8)-(7/9) \cong 1/10$ pénètre dans le plan.

Ce dernier résultat peut évidemment se retrouver en tenant compte de l'expression de Δ : $\Delta/x = 0{,}37\, \mathcal{R}_{u_0 x}^{-0{,}2}$ et de celle du coefficient de convection $\alpha = 0{,}036\, C\rho\, u_0\, \mathcal{R}_{u_0 x}^{-0{,}2}$, relations qui permettent d'écrire indifféremment, pour une tranche dx : $dQ = \alpha\theta_0\, dx = 0{,}1\, C\rho\, u_0\, \theta_0\, d\Delta$.

En résumé, ici comme dans le cas de l'écoulement laminaire, environ 10 % de la chaleur abordant la couche limite atteint le plan, et cela bien que 1/8 seulement des molécules (au lieu de 1/3) ne pénètre pas dans cette couche limite.

BOTANIQUE. — *Découverte d'une Chloranthacée à Madagascar* : Ascarinopsis Coursii, *gen. nov., sp. nov.* Note (*) de MM. **Henri Humbert** et **René Capuron**.

Les Chloranthacées étaient jusqu'ici inconnues à Madagascar (ainsi qu'en Afrique), les quatre genres admis ([1]) se répartissant ainsi : trois depuis le Sud de la Chine et du Japon jusqu'à l'Inde, Ceylan, l'Indonésie et la Polynésie, le quatrième en Amérique.

En décembre 1950 nous avons trouvé, avec M. G. Cours, dans la sylve à Lichens du sommet Nord de l'Anjanaharibe (Ouest d'Andapa, dans le Nord-Est de l'île), entre 1 700 et 1 800 m d'altitude, quelques individus d'un représentant de cette famille. Les caractères floraux ne permettent pas de le rapporter à l'un des genres déjà décrits. Les diagnoses, générique et spécifique, se résument ainsi

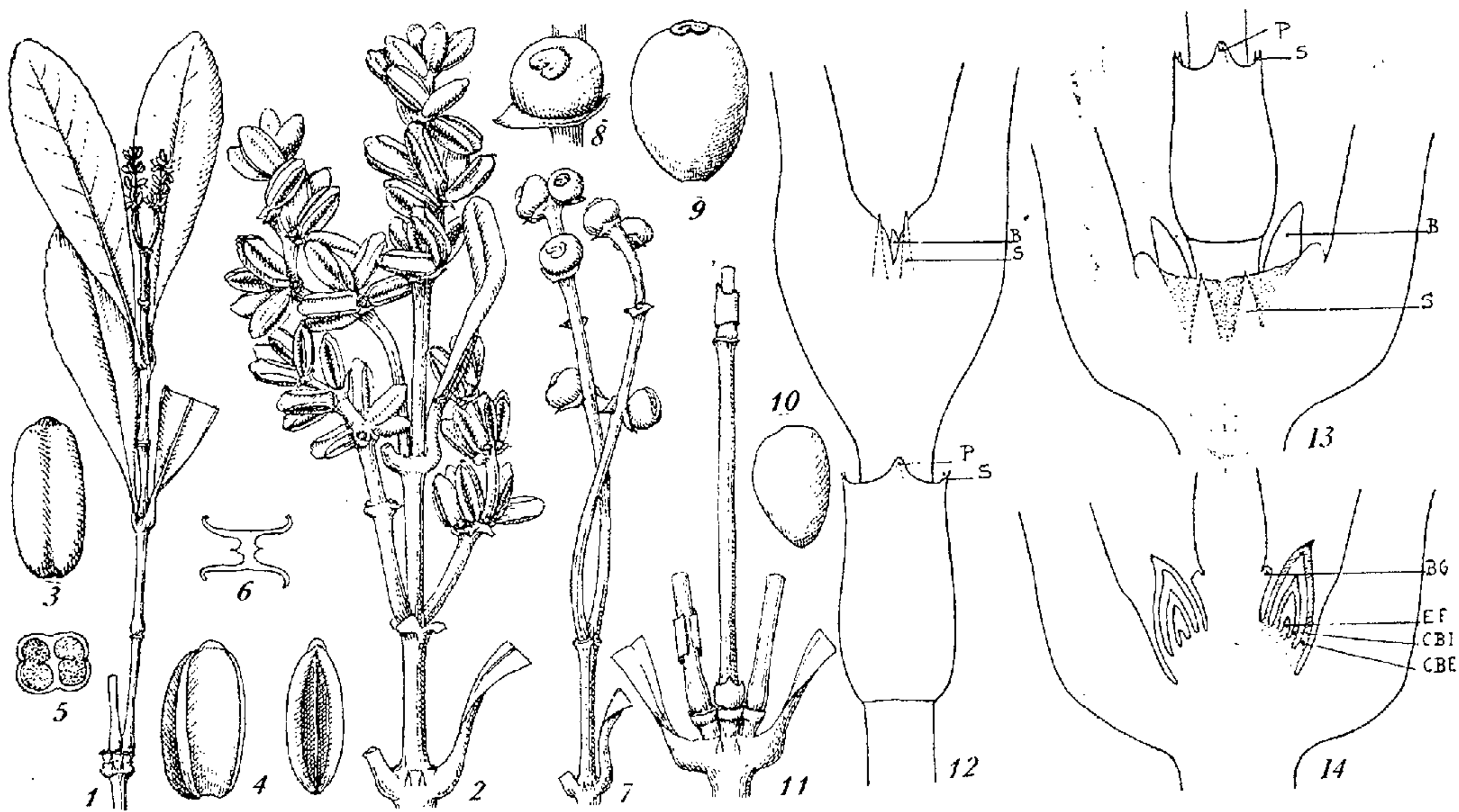
Ascarinopsis H. Humb. et R. Cap. — *Dioica. Inflorescentiæ spiciformes pleræque terminales. Flores ♂ et ♀ basi 1-bracteati; perianthium nullum; stamina* 3-5 (*plerumque* 4), *libera; antheræ liberæ, sessiles, lateraliter dehiscentes, apice obtusæ, mucronatæ; pollen monocolpatum; ovarium sessile, subsphæricum; stigma bilobatum apice ovarii adpressum, sessile. Drupa nucleo fragili.*

A. Coursii H. Humb. et R. Cap. — *Arbor parva* (3-5 m), *omnino glabra, ramis articulatis, nodis aliis folia opposita, decussata, gerentibus, limbo coriaceo oblanceolato* (40-60 × 12-25 mm), *obtuso, minutissime serrulato, dentibus glanduliferis, petiolo brevi* (ca. 5 mm) *basi subauriculato, stipulis minimis, acuminatis, inter se et ad petiolos in vaginam brevem connatis; aliis vaginam elongatam* (ca. 5 mm) *foliis destitutam gerentibus, nodis aphyllis inter nodos foliatos binis, uno basali, altero in media longitudine. Bracteæ floriferæ suborbiculares* (2 × 2 mm) *acutæ vel subtrilobatæ. Drupa obovoidea* (ca. 4 mm *longa*). H. Humbert, **24 802**, avec R. Capuron (type ♂), G. Cours, **3 866** (♂) et **3 793** (type ♀).

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Cf.* B. G. L. Swamy, *J. Arnold Arboretum*, Harvard University 34, n° 4, 1953, p. 375-411.

Toute la plante dégage une forte odeur de poivre due à la présence de cellules contenant une huile aromatique. Le bois, hétéroxylé, présente les caractères généraux du bois des *Ascarina* [2].



Ascarinopsis Coursii H. Humb. et R. Cap. — ♂ : 1, rameau × 2/3; 2, inflorescence × 2; 3, étamine; 4, idem après déhiscence (vue de 3/4 et de profil) × 4; 5-6, id. (en coupe). — ♀ : 7, inflorescence × 2; 8, fleur × 6; 9, drupe × 3; 10, noyau × 3. — 11, détails de rameaux × 1,5; 12-14, idem (schémas) × 5 : B, bourgeon foliaire; P, rudiment de pétiole; S, stipule; BG, base de gaine tombée; EF, ébauche foliaire; CBI, couvre-bourgeon interne; CBE, couvre-bourgeon externe.

La présence constante, dans l'intervalle séparant deux paires de feuilles, de deux nœuds successifs aphylles mais pourvus de gaines beaucoup plus développées que les gaines formées par les bases foliaires, posait un problème quant à l'interprétation de ce caractère insolite. Celle-ci découle de l'examen de la structure des bourgeons terminaux et axillaires, et de l'étude de leur développement. Ces bourgeons, très petits, sont invisibles de l'extérieur : les couvre-bourgeons semblent manquer. Les coupes révèlent au contraire l'existence d'un dispositif de protection efficace contre les sévères conditions climatiques auxquelles est soumise la végétation des sommets. Non seulement les bourgeons sont comme enfouis entre les bases contiguës des feuilles ultimes, dans la paire terminale, et entre la base des pétioles et le rameau dans les autres paires, mais ils sont en outre protégés par deux enveloppes coniques, coriaces, superposées au-dessus de la double ébauche de la future paire terminale de feuilles assimilatrices. Ce sont ces deux enveloppes accrues qui

---

([2]) Une étude anatomique sommaire de notre espèce a été effectuée par MM. B. Descoings et D. Normand. Elle fera l'objet d'une publication ultérieure.

formeront les gaines en manchons interposées entre les paires de feuilles successives; elles finiront par se détacher suivant une déchirure circulaire à leur partie inférieure, et tomberont en se fendant longitudinalement. Leur position tient au mode de développement des rameaux, dont l'allongement se fait d'une part entre la base de l'ébauche foliaire terminale et le plan d'insertion circulaire du couvre-bourgeon le plus interne, d'autre part entre ce plan et le plan d'insertion du couvre-bourgeon le plus externe. Enfin un très faible allongement intercalaire se produit entre l'insertion du couvre-bourgeon externe et le plan nodal de la paire de feuilles immédiatement inférieure.

Au cours de ce développement, les deux couvre-bourgeons se sont ouverts à leur sommet, laissant passer la nouvelle paire de feuilles et l'entrenœud qu'elle termine. On reconnaît alors que chacun d'eux correspond à une paire de feuilles réduite à une gaine d'abord à peu près conique, accrescente, devenant cylindracée, ayant le diamètre de la base élargie de l'entrenœud, donc plus large que celui-ci au-dessus de cette base. Cette gaine, vascularisée, est exactement homologue de la courte gaine formée par la base des paires de feuilles fonctionnelles : les stipules y sont nettement représentées, sous forme de deux paires de petites dents situées de chaque coté d'une autre dent aussi réduite mais plus épaisse, vestige du pétiole avorté; il n'y a pas trace de limbe foliaire.

Dès lors l'agencement régulier des feuilles chlorophylliennes opposées-décussées, non troublé par la présence des gaines intermédiaires, s'explique aisément, ces dernières se croisant de même à 90° entre elles et avec les paires de feuilles entre lesquelles elles se succèdent deux par deux. De telles gaines s'observent chez d'autres Chloranthacées, mais leur position et leur origine, qui diffèrent suivant les espèces, ne semblent pas avoir retenu l'attention des botanistes descripteurs.

Ce nouveau genre, allié de très près au g. *Ascarina* (dont les fleurs ♂ n'ont qu'une étamine et dont les fleurs ♀ sont dépourvues de bractées axillantes), fait assurément partie du plus ancien élément floristique de Madagascar; c'est un des survivants de la flore crétacée, ayant persisté, avec d'autres genres non moins archaïques (diverses Monimiacées, deux Protéacées, etc.) dans la région orientale de l'île, la plus anciennement émergée (depuis le Dénovien). Il n'a aucun moyen de dissémination par voie aérienne ou maritime.

IMMUNOLOGIE. — *Étude expérimentale d'un anavaccin constitué par l'ultravirus de la vaccine inactivé par le formol et la chaleur, selon la méthode fondamentale d'obtention des anatoxines et des vaccins anavirulents.* Note de MM. **Gaston Ramon, Rémy Richou, Raoul Kourilsky, Jean-Pierre Thiéry, Louis Salomon** et Mme **Léone Salomon**.

Dès 1930, Bussel et Mayzner tentaient d'appliquer, pour la première

fois, à l'ultravirus de la vaccine, la méthode d'obtention des anatoxines et des vaccins anavirulents. Dans une Note intitulée : *Études sur la vaccine formolée* (1), ils s'exprimaient ainsi : « Nous avons procédé à une série d'expériences afin d'établir si le vaccin obtenu par la méthode de Ramon conserve ses propriétés antigéniques. Ce vaccin était préparé comme l'anatoxine diphtérique. »

Nous rappellerons ici que la même méthode a été mise à profit, au cours de ces trente dernières années, pour la préparation des vaccins préventifs contre la rage animale (Plantureux), contre la fièvre aphteuse (Vallée, Schmidt, Waldmann), contre la peste bovine (Curasson et Delpy), contre la méningo-encéphalo-myélite des Équidés (Shahan et Giltner), etc. C'est encore cette même méthode que Salk et d'autres expérimentateurs utilisent pour la préparation de vaccins contre la grippe et tout récemment contre la poliomyélite (2).

Il y a une douzaine d'années, nous avons réussi à immuniser et à hyperimmuniser le cheval au moyen d'un anavaccin constitué par le virus de Jenner recueilli sur la génisse et soumis à l'action conjointe de l'aldéhyde formique et de la chaleur ménagée (3). Nous avons repris nos recherches dernièrement, notre but ultime étant, comme nous l'avons annoncé précédemment, l'obtention d'un anavaccin constitué par du virus inactivé; cet anavaccin devait être, d'autre part, bactériologiquement pur, afin de pouvoir être injecté impunément dans le tissu conjonctif sous-cutané; il devait, en outre, se montrer capable de conférer l'immunité à l'animal et à l'homme. Nous nous proposions d'éviter ainsi, chez ce dernier, certaines complications de la vaccination jennérienne en usage actuellement (4), telles que les infections surajoutées, la vaccine généralisée, l'encéphalite post-vaccinale qui, pour être exceptionnelles, n'en sont pas moins fort préoccupantes (5).

Il s'agissait, en premier lieu, d'obtenir dans les meilleures conditions possibles, la production de l'ultravirus de la vaccine. Jusqu'à maintenant, on en était encore réduit, après

---

(1) BUSSEL et MAYZNER, *C. R. Soc. Biol.*, 100, 1930, p. 411.

(2) J. E. SALK et coll., *Bull. New York Acad. Med.*, 28, 1952, p. 748, 765, 769; *Troisième Conférence internationale de la poliomyélite*, Rome, 1954.

(3) G. RAMON, R. RICHOU et P. BOQUET, *Comptes rendus* 214, 1942, p. 925; G. RAMON, H. BÉNARD, P. BOQUET, R. RICHOU, *Bull. Acad. Méd.*, 126, 1942, p. 314.

(4) G. RAMON, R. RICHOU et J.-P. THIÉRY, *La Presse Médicale*, n° 19, 1949, p. 245; *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 1.

(5) Rappelons que dans une première série de recherches nous avions utilisé le virus de la vaccine *atténué* par le formol mais non inactivé (G. RAMON et R. RICHOU, *Comptes rendus* 227, 1948, p. 458 et 882); J. RAMON, *Thèse*, Paris, 1951). Dans le même temps, Nélis et Lafontaine employaient en Belgique, dans des essais analogues, ce virus *atténué* par le formol (*C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 145).

tant de progrès en microbiologie, à utiliser dans divers pays, et en France en particulier, le procédé qui consiste à inoculer le virus de la vaccine sur la peau de la génisse et à recueillir ainsi au bout de quelques jours en grattant le tégument cutané de l'animal, une « pulpe vaccinale » plus ou moins riche en virus mais contenant aussi de nombreux germes microbiens et diverses impuretés. Nous avons eu recours à des techniques récemment mises au point de culture *in vitro* des ultravirus. Ainsi que nous l'avons annoncé dans une Note antérieure (6), nous avons pu parvenir à une production abondante du virus de la vaccine en faisant multiplier celui-ci dans un milieu à base de fragments de peau de fœtus bovin, en suspension dans du liquide amniotique (de bovidés).

Sur ce virus de culture, nous avons fait agir, pour l'inactiver, le formol et une température modérée, selon le mode général de préparation des vaccins anatoxiques et anavirulents.

Avec l'anavaccin ainsi obtenu, nous avons effectué diverses séries d'expériences. Voici relatée l'une d'entre elles avec les résultats qu'elle a fournis.

Douze lapins, répartis en trois groupes de chacun quatre lapins, reçoivent à trois semaines d'intervalle deux injections sous-cutanées, la première de 1 cm³, la deuxième de 2 cm³ d'anavaccin seul (1er groupe) ou additionné de substances adjuvantes (hydroxyde d'alumine pour le deuxième groupe et eucérine — substance à base de cire en suspension d'une huile minérale — pour le troisième groupe).

Seuls les lapins ayant reçu l'anavaccin additionné de substances adjuvantes présentent, à l'endroit d'injection, des réactions nodulaires dont la grosseur varie de celle d'un pois à celle d'une noix et qui se résorbent plus ou moins lentement.

Immédiatement avant la deuxième injection et 15 jours après, tous les animaux sont saignés. Après chaque saignée, les sérums de chaque série de lapins sont réunis et le dosage des anticorps neutralisant le virus est pratiqué dans chaque mélange, selon la technique habituelle (7). Trois semaines après la deuxième saignée, les animaux sont éprouvés par des injections intradermiques de 10, 100 et 1 000 doses infectantes du virus de la vaccine. Les résultats obtenus sont consignés en un tableau :

Mode d'immunisation.	Nombre d'unités infectantes neutralisées par 1 cm³ de sérum		Épreuves virulentes.
	1re saignée.	2e saignée.	
I. Anavaccin seul	10	75	Aucune réaction des lapins éprouvés avec 10, 100 et 1 000 doses infectantes
II. Anavaccin + hydroxyde d'alumine	75	300	
III. Anavaccin + eucérine	75	1 000	

Il ressort de ces essais que l'anavaccin tel que nous l'avons préparé à partir du virus de culture *in vitro* est bien capable, injecté par la voie sous-cutanée, de conférer aux animaux d'expériences l'immunité qui se traduit, d'une part, par l'absence de réactions pustuleuses à l'épreuve virulente et, d'autre part, par la présence dans le sérum de ces animaux, d'anticorps

(6) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 29.
(7) Voir *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2273.

(antivirus) neutralisant spécifiquement le virus ([8]). Notre expérimentation montre, en outre, que le pouvoir immunisant de l'anavaccin peut être notablement accru par l'emploi de certaines substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité (G. Ramon).

Nous poursuivons nos essais chez l'animal et aussi chez l'Homme lui-même.

Étant donné son innocuité et son pouvoir immunisant, l'anavaccin nous semble dès maintenant indiqué pour réaliser la vaccination contre la variole et pour assurer, de cette manière, la prophylaxie de certaines complications de la vaccination jennérienne telle qu'elle est encore pratiquée à l'heure présente.

A cet anavaccin antivariolique pourront être associés, selon le procédé des « vaccinations associées » (G. Ramon), d'autres vaccins préparés d'après la même méthode, en particulier le vaccin antipoliomyélitique. Il sera ainsi possible de conférer à l'enfant, en même temps que l'état réfractaire contre la variole, l'immunité de base contre la poliomyélite et cela avec toutes les commodités et tout le bénéfice que procure, depuis de nombreuses années et dans le monde entier, l'association, par exemple, de l'anatoxine diphtérique et de l'anatoxine tétanique pour la prévention simultanée de la diphtérie et du tétanos.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Donatien Cot** : *Traité de géodésie*. T. I : *Triangulations*. T. II. *Astronomie géodésique de position*, par Pierre Tardi et Georges Laclavère.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion du **XIVe Congrès international d'Horticulture** qui aura lieu, à Scheveningen (Pays-Bas), du 29 août au 6 septembre 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

([8]) Bien que la résistance des animaux vaccinés aux épreuves virulentes se montre relativement grande, le degré d'immunité ainsi obtenu avec l'anavaccin et mesuré par le taux des anticorps est moins élevé que celui atteint au moyen du virus-vaccin « vivant » (*voir* à ce propos notre Note antérieure, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2273). Par contre, l'anavaccin a le grand avantage de ne pas exposer aux complications du virus « vivant ». D'ailleurs, le principe de l'immunité conférée par l'anavaccin étant acquis, le pouvoir immunisant de celui-ci peut être renforcé par une richesse plus grande en antigène, obtenue soit par l'amélioration du milieu de culture soit par concentration artificielle de l'anavaccin, ou par l'adjonction de substances stimulantes convenablement choisies.

1° *André-Louis Donatien* (1889-1954).

2° *Le système du Monde*, tome VI, par PIERRE DUHEM.

3° *Les Mastodontes miocènes du Portugal*, par FRÉDÉRIC-MARIE BERGOUGNIOUX, GEORGES ZBYSZEWSKI, F. CROUZEL.

4° *The american ephemeris and nautical almanac for the Year* 1956.

5° *The solar system analysed*, by F. C. Attwood.

6° *La vida de los peces en aguas chilenas*, por GUILLERMO MANN F.

ALGÈBRE. — *Une méthode pour la détermination des valeurs propres d'une matrice*. Note de M. **HEINZ RUTISHAUSER**, présentée par M. Paul Montel.

Dans deux exposés [1] l'auteur a traité un algorithme qui permet la détermination des pôles d'une fraction continue mais qui a aussi d'autres applications numériques. Nous donnerons ici une généralisation de cette méthode.

1. La forme progressive de la méthode des quotients-différences (QD) comme elle est décrite dans l'exposé II, (§ 7), formules (7) et (8), peut être interprétée de la manière suivante :

Soit donné une matrice J_k du type de Jacobi

$$(1)\qquad J_k = \begin{bmatrix} \alpha_1^k & \beta_1^k & & & & 0 \\ 1 & \alpha_2^k & \beta_2^k & & & \\ & 1 & \ddots & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & 0 & & 1 & \alpha_{n-1}^k & \beta_{n-1}^k \\ & & & & 1 & \alpha_n^k \end{bmatrix}.$$

On voit immédiatement que les formules (8) dans II, (§ 7) (pour $k = \nu + 1$) décrivent la décomposition de la matrice J_k en deux facteurs : $J_k = L_k R_k$ où

$$(2)\qquad L_k = \begin{bmatrix} q_1^k & & & & 0 \\ 1 & q_2^k & & & \\ & 1 & \ddots & & \\ & 0 & \ddots & q_{n-1}^k & \\ & & & 1 & q_n^k \end{bmatrix}, \qquad R_k = \begin{bmatrix} 1 & e_1^k & & & 0 \\ & 1 & e_2^k & & \\ & & 1 & \ddots & \\ & 0 & & 1 & e_{n-1}^k \\ & & & & 1 \end{bmatrix}.$$

De plus, les formules (7) en II, (§ 7) (avec $\nu = k$) ne sont que des formules

[1] I. *Der Quotienten-Differenzen-Algorithmus*. (*Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik* (Z. A. M. P.), 5, 1954, p. 233-251); II. *Anwendungen des Quotienten-Differenzen-Algorithmus*. Même journal, 5, 1954.

pour la multiplication des deux matrices L_k et R_k dans l'ordre inverse :

(3) $$R_k L_k = J_{k+1} = \begin{bmatrix} \alpha_1^{k+1} & \beta_1^{k+1} & & & & 0 \\ 1 & \alpha_2^{k+1} & \beta_2^{k+1} & & & \\ & 1 & \ddots & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & & & 1 & \alpha_{n-1}^{k+1} & \beta_{n-1}^{k+1} \\ & & & & 1 & \alpha_n^{k+1} \end{bmatrix}.$$

En partant d'une matrice donnée J_0, on peut obtenir avec cette méthode une infinité de matrices J_k du type de Jacobi ayant toutes les mêmes valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$. Sous certaines hypothèses, on peut démontrer [*voir* I, (§ 7)] :

(4) $$\lim_{k\to\infty} \alpha_\sigma^k = \lambda_\sigma \qquad (\text{pour} \quad \sigma = 1, 2, \ldots, n).$$

2. Nous voyons donc que la forme progressive de l'algorithme des quotients-différences n'est qu'un cas spécial d'une méthode plus générale : avec une matrice donnée $A = A_0$, nous définissons une suite de matrices $A_k (k = 0, 1, 2, \ldots)$ de la manière suivante :

A_k est décomposé en deux facteurs triangulaires ([2]) : $A_k = L_k R_k$, où

(5) $$L_k = \begin{bmatrix} l_{11k} & & & 0 \\ l_{21k} & l_{22k} & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ l_{n1k} & l_{n2k} & \ldots & l_{nnk} \end{bmatrix}; \qquad R_k = \begin{bmatrix} r_{11k} & r_{12k} & \ldots & r_{1nk} \\ & r_{22k} & \ldots & r_{2nk} \\ & & \ddots & \vdots \\ 0 & & & r_{nnk} \end{bmatrix}.$$

Puis nous formons le produit $A_{k+1} = R_k L_k$. On peut démontrer :

THÉORÈME. — *Soit la matrice* A *réelle et symétrique et soient*

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \ldots > \lambda_n \geqq 0,$$

les valeurs propres de A *et supposons que aucun des vecteurs propres de* A *ne soit orthogonal à un des axes de coordonnées. Alors, si* A_k *est décomposé toujours de façon que* R_k *soit la transposée de* L_k ([3]), *on a*

(6) $$\lim A_k = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & & \\ & \lambda_2 & & 0 & \\ & & \ddots & & \\ & 0 & & \lambda_{n-1} & \\ & & & & \lambda_n \end{pmatrix}$$

([2]) Une telle décomposition résulte de la méthode de Gauss-Banachiewicz pour la solution des systèmes d'équations linéaires.

([3]) Comme dans la méthode de Cholesky pour la solution des systèmes linéaires.

3. En général, le procédé décrit en paragraphe 2 converge comme une série géométrique (convergence linéaire), mais, sous les conditions du théorème, on peut obtenir une convergence quadratique par un principe donné déjà en II (§ 7).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions sommes de séries trigonométriques absolument convergentes.* Note de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note répond à un problème posé par M. Boas, et améliore un résultat de M. Leibenson, respectivement relatifs aux changements de fonctions et aux changements de variable permis ponr la classe des fonctions (localement) sommes de séries trigonométriques absolument convergentes.

Soit A la classe des fonctions réelles de $x(-\infty < x < \infty)$ égales, dans un voisinage de tout point, à des sommes de séries trigonométriques absolument convergentes.

1. Problème de R. P. Boas [1]. — *Existe-t-il une fonction* $f(x) \in$ A *telle que* $|f(x)| \notin$ A ?

Réponse. — Oui.

On pose

$$f(x) = f_0(x) - f_1(x),$$

avec

$$f_0(x) = C\frac{\sin x}{|\sin x|}(1 - \log|\sin x|)^{-\frac{3}{2}}$$

et

$$f_1(x) = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{2^n} n^{-2}\, 2^{-n} \sin(4^n + j2^n)x.$$

Si C est une constante positive assez grande, on a $f(x) \geq 0$ sur $[0, \pi]$ et $|f(x)| = |f_0(x)| - f_2(x)$, $f_2(x)$ étant la fonction paire de période 2π égale à $f_1(x)$ sur $[0, \pi]$. On vérifie que $f_0(x)$, $|f_0(x)|$, $f_1(x)$ appartiennent à A et non $f_2(x)$.

Le problème de R. P. Boas n'est qu'une restriction du problème suivant, dont la réponse ne nous est pas connue.

Premier problème de Paul Lévy [2]. — Existe-t-il d'autres fonctions $F(x)$ que les fonctions analytiques, telles que $f(x) \in$ A entraîne $F(f(x)) \in$ A ?

2. Problème de Paul Lévy [2], E. L. Leibenson [3]. — *On appelle fonction permise toute fonction* $\omega(x)$ *telle que* $f(x) \in$ A *entraîne* $f(\omega(x)) \in$ A. *Existe-t-il d'autres fonctions permises que les fonctions linéaires* ?

---

(1) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 60 (1), janvier 1954, p. 97.

(2) *Compositio Mathematicae*, 1, 1934, p. 9 et 10.

(3) *Ouspiekhi matematitcheskikh naouk*, IX, 3, 1954, p. 157 (en russe).

Réponse. — Non.

Ce théorème a été démontré par E. L. Leibenson ([3]) sous l'hypothèse que $\omega(x)$ est deux fois différentiable, et en restreignant la classe A aux fonctions périodiques qu'elle contient. L'hypothèse de différentiabilité est inutile en vertu du lemme suivant : si $\omega(x)$ est permise, elle est dérivable et sa dérivée est permise.

3. PROBLÈME. — *Définir des classes* B *et* C *telles que* $g(x) \in B$ *et* $h(x) \in C$ *entraîne* $g(h(x)) \in A$.

Réponses. — *a.* Soit $A_\alpha = A \cap \text{Lip}\,\alpha$. Toute fonction p fois différentiable d'une fonction de A_α, avec $p > 2 + 1/\alpha$, est une fonction de A_α.

b. Soit $h(x)$ une fonction périodique de la classe A, de période 2π : $h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_\nu e^{i\nu x}, \sum |c_\nu| < \infty$. Il existe une classe non quasi analytique $C\{M_n\}$ [constituée des fonctions $g(x)$ telles que $|g^{(n)}(x)| < CM_n$, $n = 0, 1, \ldots,$ C constante] qui ne dépend que de la fonction $\prod_\nu (1 + |c_\nu| u)$, et telle que $g(x) \in C\{M_n\}$ entraîne $g(h(x)) \in A$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Définition de certains opérateurs différentiels dans un espace de Hilbert de fonctions de carré sommable.* Note (*) de M. **JEAN COLMEZ**, transmise par M. Maurice Fréchet.

D'après J. von Neumann ([1]), les opérateurs de la mécanique quantique doivent être auto-adjoints dans l'espace de Hilbert dans lequel ils sont définis. En mécanique non relativiste ce sont des opérateurs différentiels, dont les coefficients sont des fonctions, définis dans un espace de Hilbert $\mathcal{H}$ des fonctions de carré sommable (fonctions d'onde) sur un domaine O de l'espace R^n. Il n'existe aucun théorème affirmant que les opérateurs ainsi définis sont auto-adjoints : J. von Neumann ([1]) donne des exemples d'opérateurs différentiels qui ne sont ni ne peuvent être rendus auto-adjoints. D'autre part, un même opérateur différentiel peut être défini de multiples façons dans le même espace de Hilbert ([1]) et l'on n'a pas donné de définition précise même pour un opérateur aussi classique que l'opérateur H (Hamiltonien) de Schrödinger relatif à l'atome d'hydrogène. Si l'on ne précise pas convenablement la définition, cet opérateur peut ne pas être hermitique ([2]), l'hermiticité d'un opérateur diffé-

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Principes de la mécanique quantique.*

([2]) Si l'on considère par exemple que l'opérateur H est défini sur toute fonction φ deux fois continûment dérivable sauf peut-être à l'origine, tel que $\Delta\varphi + \varphi/r$ soit de carré sommable (ce qui est très raisonnable car, classiquement, H possède une fonction propre non dérivable et des fonctions propres non dérivables deux fois à l'origine), on trouve en résol-

rentiel dépendant d'une intégration par parties dont les termes intégrés doivent être nuls.

Le problème de la définition précise des opérateurs différentiels se présente ainsi; un opérateur A est défini sur une partie D(A) dense de $\mathcal{H}$ où il n'est peut-être pas hermitique ([2]). On peut le rendre hermitique en restreignant D(A) à $D_0(A) \subset D(A)$, $D_0(A)$ étant dense dans $\mathcal{H}$. La *fermeture* de A, ainsi nouvellement défini est auto-adjointe si et seulement si les équations $A^*(h) + \varepsilon i h = 0$ n'admettent que la solution $h = 0$, A^* étant l'adjoint de A. En général, $D_0(A)$ *n'est pas unique, ni l'opérateur auto-adjoint ainsi défini non plus.*

Définition précise de certains opérateurs différentiels. — 1° Opérateurs différentiels A hermitique ([3]) à coefficient constant dans $\mathcal{H}_{R^n}$ des fonctions de carré sommable dans R^n. *On prend comme domaine* $D_0(A)$ *l'espace* $\mathcal{S}$ *de L. Schwartz des fonctions indéfiniment dérivables à décroissance rapide. Son adjoint est auto-adjoint.* Ce sera l'opérateur différentiel A. Il est défini comme suit : $A(\varphi)$ est défini sur φ *si* $A(\varphi)$, *au sens des distributions* ([4]) est une fonction $\varepsilon\, \mathcal{H}_{R^n}$.

2° Opérateur $H = \Delta + (1/r)$ de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. On peut prendre le même domaine, soit $D_0(H)$, que ci-dessus et *l'on obtient le même résultat* $H(\varphi)$ est défini sur φ si et seulement si $\Delta\varphi$, *Laplacien au sens des distributions, est tel que* $\Delta\varphi + (\varphi/r)$ *est une fonction de carré sommable.*

Cet opérateur a comme fonctions propres et valeurs propres exactement les fonctions et valeurs propres déjà connues (valeurs propres $= +(1/4n^2)$, n entier > 0. Il résulte immédiatement d'un théorème classique ([5]), que les fonctions propres ne forment pas un système orthonormal complet et *qu'il existe un spectre continu* ([6]). Il est intéressant de modifier le domaine $D_0(H)$ initial sans modifier H, de façon *à obtenir un domaine où* H^n *soit défini quel que soit n* [ce qui n'est pas le cas pour $D_0(H)$]. Si nous désignons par $S_{l,m}(\theta, \varphi)$, l entier ≥ 0, m entier avec $|m| \leq 1$), les fonctions sphériques (de degré l), toute fonction $\psi \in \mathcal{H}_{R^3}$ s'écrit $\psi = \Sigma_{l,m} R(r) S_{l,m}(\theta, \varphi)$($r \geq 0$, θ, φ coordonnées polaires) dans $\mathcal{H}_{R^3}$. Pour les fonctions $\psi_{l,m} \in D(H_0)$, $R_{l,m}(r) = r^l \psi_{l,m}(r^2)$ où $\psi_{l,m}(u)$ est infiniment dérivable pour $u \geq 0$ à décroissance rapide.

---

vant sous ces conditions l'équation $H\varphi = \lambda\varphi$ non *seulement les fonctions propres de Schrödinger mais encore des fonctions* φ_λ *dépendant continûment de* λ et qui ont un accident à l'origine. Si donc les fonctions φ sont incluses dans le domaine de définition de H, H n'est pas hermitique. D'où la nécessité de préciser la définition de H, pour éliminer ces solutions.

([3]) C'est-à-dire $A = \Sigma A_p\, i^{(p)} D^p/D_x^p$ [avec les notations de L. Schwartz ([4]) A_p réel].

([4]) L. Schwartz, *Th. des distributions* (Hermann).

([5]) Bela von Nagy, *Spectral Darstellung* (Springer), p. 59.

([6]) A ma connaissance, ce résultat n'a jamais été établi rigoureusement, faute d'une définition précise de H.

On peut remplacer $D_0(H)$ par $D_1(H) \supset D_0(H_0)$ où $D_1(H)$ est l'ensemble des fonctions ψ telles que $\psi = r^l \psi_{l,m}(r)$ où $\psi_{l,m}(r)$ est indéfiniment dérivable, à décroissance rapide pour $r \geq 0$, ou encore par le domaine $D_2(H) \subset D_1(H)$ des fonctions ψ telles que $H^n(\psi) \in D_1(H)$ quel que soit n.

Sur $D_2(H)$, H^n existe; $\psi \in D_2(H)$ est tel que les $\psi_{l,m}(r)$ *forment des variétés linéaires fermées dans l'espace* $\mathcal{S}+r$ *des fonctions indéfiniment dérivables à décroissance rapide* pour $r \geq 0$, variétés définies par des conditions linéaires portant sur les dérivées à l'origine des fonctions $\psi_{l,m}(r)$. Les résultats précédents sont obtenus en étudiant la singularité à l'origine de l'opérateur $\Delta + (1/r)$, grâce à la théorie des distributions.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les zéros des dérivées successives des fonctions analytiques* (I). Note de M. **Jean Combes**, présentée par M. Paul Montel.

Démonstration d'un théorème liant la répartition des zéros des dérivées successives d'une série entière et les coefficients de son développement. Applications.

1. *Soit* $f(z) = \Sigma a_n z^n/n!$ *une fonction* $\not\equiv 0$, *holomorphe pour* $z = 0$, *et telle que* $f(z_0) = f'(z_1) = \ldots = f^{(n)}(z_n) = \ldots = 0$, tous les z_n étant supposés intérieurs au cercle de convergence de la série $f(z)$. Les coefficients a_n vérifient le système homogène (S).

$$E_n \equiv a_n + a_{n+1} z_n + \ldots + a_{n+q} \frac{z_n^q}{q!} + \ldots = 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Imaginons le système (S) réduit aux N premières équations et N premières inconnues, et pourvu de seconds membres $b_1, \ldots, b_N$; soit γ_n^p le coefficient de b_n dans l'expression de a_p au moyen de $b_1, \ldots, b_N$. γ_n^p est indépendant de $N (\geq n$ et $p)$. On définit ainsi pour chaque inconnue a_p une suite de coefficients γ_n^p, obtenus soit par des déterminants, soit de proche en proche à partir de $\gamma_p^p = 1$ par un système récurrent; évidemment $\gamma_0^p = \gamma_1^p = \ldots = \gamma_{p-1}^p = 0$. γ_n^p est d'ailleurs le coefficient de $z^p/p!$ dans le polynome de Gontcharoff relatif à $z_0, z_1, \ldots, z_{n-1}$.

Théorème. — *Parmi les séries*

$$\sum_{n=0}^{\infty} |a_n| \left(\frac{r_0^n}{n!} |\gamma_0^p| + \frac{r_1^{n-1}}{(n-1)!} |\gamma_1^p| + \ldots + |\gamma_n^p| \right),$$

une infinité sont divergentes. (On a posé $r_n = |z_n|$.)

Sinon les combinaisons $\sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n^p E_n$ montreraient que tous les a_p sont nuls. Si l'on ne fait pas d'hypothèse sur la répartition angulaire des z_n, il est commode (en supposant, ce qui est loisible, $r_0 \neq 0$) d'utiliser les Γ_n définis de proche en

proche par

$$\Gamma_0 = 1, \qquad \Gamma_n = \Gamma_0 \frac{r_0^n}{n!} + \Gamma_1 \frac{r_1^{n-1}}{(n-1)!} + \ldots + \Gamma_{n-1} r_{n-1},$$

et l'on a : *la série* $\Sigma\Gamma_n |a_n|$ *diverge* (¹).

Dans les applications suivantes, des hypothèses sont faites sur les r_n. Il en résulte des conséquences pour le rayon de convergence ou la croissance de $f(z)$.

2. *On suppose tous les* $r_n \leqq 1$. En remplaçant, dans les formules qui définissent les Γ, les r_n par 1, on trouve $\Gamma_n \sim 1/2 (\log 2)^{n+1}$. Donc $\overline{\lim} \sqrt[n]{|a_n|} \geqq \log 2$. On retrouve ainsi que la constante de Whittaker W (²) est $\geqq \log 2$.

Si l'on se limite aux fonctions $f(z)$ où ne figurent que des puissances de z dont les exposants forment une progression arithmétique de raison $p \geqq 2$, on peut définir une constante de Whittaker correspondante W_p. L'estimation de Γ_n montre alors que $W_p \geqq \lambda_p$, λ_p étant la racine positive de $\varphi_p(z) = 2$, avec $\varphi_p(z) = 1 + z^p/p! + \ldots + z^{np}/(np)! + \ldots$. D'autre part $W_p \leqq \lambda'_p$, λ'_p étant le plus petit module des racines de $\varphi_p(z)$. Par exemple, *pour les fonctions paires (ou impaires), on a* $\log(2 + \sqrt{3}) \leqq W_2 \leqq \pi/2$.

D'autres exemples, relatifs au cas où l'on suppose nuls les z_n d'indice appartenant à une suite (n_i) donnée, ont été traités dans les articles cités au renvoi (¹).

3. *Supposons maintenant* $r_n \leqq (A/n)$ (A, constante). Si, au lieu de raisonner sur $f(z)$, on raisonne sur la dérivée $f^{(p)}$ (p fixé), la condition précédente est remplacée par $r_n \leqq A/(n+p)$. Estimant Γ_n et profitant de la remarque précédente, on montre alors que $\overline{\lim} \sqrt[n]{(|a_n|/n)!} \geqq (\log 2/A)$. Le rayon de convergence R de $f(z)$ vérifie donc : $R \leqq (A/\log 2)$.

Si $R \geqq 1$, $A \geqq \log 2$. D'où le théorème :

Si $f(z)$, non réduite à un polynome, est holomorphe dans le cercle-unité, et si, à partir d'un certain rang, chacune de ses dérivées successives présente dans le cercle-unité au moins un zéro z_n, on a $\overline{\lim}\, n |z_n| \geqq K$, K étant une constante numérique indépendante de f.

Dans l'énoncé précédent K désigne la plus grande constante pour laquelle la propriété ait lieu. On a vu : $K \geqq \log 2$. L'exemple de $f(z) = 1/(1 - z^2)$ montre que $K \leqq (\pi/2)$.

On pourrait de même, comme au paragraphe 2, définir une constante K_2 pour les fonctions paires ou impaires [K_2 est $\leqq (\pi/2)$ d'après l'exemple ci-dessus], une constante K_p pour les fonctions où ne figurent que des puissances de z dont

(¹) Ce théorème contient un résultat antérieurement établi. *Cf.* J. Combes, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1482 et *Bull. Sc. Math.*, 78, 1954, p. 199-216.

(²) W est le plus grand nombre ayant la propriété suivante : toute fonction holomorphe dans le cercle-unité, y présentant au moins un zéro ainsi que chacune de ses dérivées successives, et de croissance moindre que (ordre 1, type W) est identiquement nulle.

les exposants forment une progression arithmétique de raison p. On a encore : $\lambda_p \leqq K_p$.

Dans une seconde Note, avec d'autres conséquences du théorème du paragraphe 1, seront établis un encadrement plus précis de K (prouvant $K < K_2$), et la validité de : $K_p \leqq \lambda'_p$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La quasi-analyticité généralisée sur un intervalle borné*. Note de M. **Paul Malliavin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Extension aux classes quasi analytiques du théorème d'Hadamard-Fabry sur le prolongement analytique des séries de Taylor lacunaires.

Quelles conditions doit vérifier la suite des dérivées en un point d'une fonction appartenant à une classe quasi analytique? Carleman a donné à ce problème la réponse suivante [1] : à toute classe quasi analytique il associe un procédé régulier de sommation T ; alors la suite (a_r) sera la suite des dérivées en un point d'une fonction de la classe seulement si la série de Taylor $\sum a_r t^r/r!$ est sommable T, $0 \leqq t \leqq b$. Cette condition s'explicite difficilement, une simple majoration de la suite (a_r) ne permettant pas en général de conclure comme dans le cas analytique.

On se propose d'étudier un cas particulier de ce problème : quelle doit être la répartition des éléments nuls dans la suite (a_r) pour que la sommabilité T implique la convergence absolue, c'est-à-dire l'analyticité locale. Ce problème taubérien est directement suggéré par les théorèmes de S. Mandelbrojt de quasi-analyticité généralisée sur la demi-droite [2]. Il sera traité sans manier le procédé de sommation T, qui reste mal connu, mais par une étude directe utilisant la méthode des séries adhérentes.

Le but de cette Note est d'indiquer seulement les résultats obtenus dans cette direction, les preuves devant être publiées prochainement autre part.

Étant donné une suite L d'entiers positifs, nous notons par $N(t)$ le nombre d'éléments de L au plus égal à t, par $N^*(t)$ la plus petite fonction concave telle que $N^*(t) \geqq N(t)$.

A la suite de nombres positifs (M_n) nous associons la fonction

$$\log T(r) = \sup_n (n \log r - \log M_n).$$

Nous disons que « la proposition $[L, M_n, R, h]$ est satisfaite » si les hypothèses $|f^{(n)}(t)| \leqq M_n (0 \leqq t \leqq R)$, $f^{(n)}(0) = 0 (n \notin L)$, entraînent que $f(t)$ est analytique dans le cercle de centre 0 et de rayon h. On a alors l'énoncé

---

(1) Carleman, *Classes quasi analytiques*, Paris, 1926, p. 75.
(2) S. Mandelbrojt, *Séries adhérentes*, Paris, 1952.

1. *Supposons*

(1.1) $$\int^{+\infty} \frac{\log T(r)}{r^2}\,dr = +\infty, \qquad \lim \frac{N(t)}{t} = 0.$$

Posons

$$d^* = \overline{\lim} \frac{N^*(r)}{\log T(r)} \qquad (0 \leq d^* < +\infty).$$

Alors la proposition $[L, M_n, R, 4R/(4+R^2 d^{*2})]$ *vaut.*

Cet énoncé peut être complété par le théorème de composition [3] suivant.

2. *Soit* L' *une suite d'entiers positifs telle que* $\sum_{n\in L'} 1/n < +\infty$, *supposons que la proposition* $[L, M_n, R, h]$ *vaut, alors la proposition* $[L \cup L', M_n, R, h]$ *vaut également.*

La précision de cet énoncé peut être discuté à partir des résultats réciproques suivants.

3. *Posons*

$$d = \underline{\lim} \frac{N(r)}{\log T(r)} \qquad (0 < d \leq +\infty).$$

Alors la proposition $[L, M_n, +\infty, h]$ *est fausse si* $h > 1/d$.

En rapprochant 1 et 3 on obtient l'énoncé suivant, résolvant complètement, dans un cas particulier, le problème posé.

4. *Si* 1.1 *vaut et si* $d = d^*$, *alors la proposition* $[L, M_n, +\infty, h]$ *vaut si et seulement si* $h \leq 1/d$.

TOPOLOGIE. — *Sur les groupes d'homotopie des sphères.*
Note de M. **Hirosi Toda**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous introduisons des suites exactes entre composantes p-primaires des groupes d'homotopie $\pi_i(S_n)$, et des constructions homotopiques. Ceci donne quelques nouveaux générateurs des groupes $\pi_i(S_n)$. Ces résultats seront appliqués au calcul de nouveaux groupes $\pi_i(S_n)$ dans une Note ultérieure.

1. Suites exactes. — Soit $P : \pi_i(S^1_{n+1} \vee S^2_{n+1}) \to \pi_i(S_{kn+1})$ une projection [1] dont l'inversion est induite par le produit de Whitehead $[\iota_1, \ldots, [\iota_1, [\iota_1, \iota_2]]\ldots]$, et soit

$${}_kH = P \circ \varphi_* : \quad \pi_i(S_{n+1}) \to \pi_i(S^1_{n+1} \vee S^2_{n+1}) \to \pi_i(S_{kn+1})$$

une généralisation [1] de l'homomorphisme de Hopf $H = {}_2H$. On a

$${}_kH(\alpha \circ E\beta) = {}_kH(\alpha) \circ E\beta,$$

où E est la suspension de Freudenthal et $\circ$ est la composition.

(3) S. Mandelbrojt, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1115.

(1) P. J. Hilton, *On the homotopy groups of the union of spheres* (à paraître).

Dans la suite, p désigne un entier premier; pour tout groupe abélien G, G_p désigne le quotient de G par la somme des composantes q-primaires $(q \neq p)$.

Cas n impairs. — Nous avons eu connaissance de la suite exacte [2]

$$(S) \qquad \ldots \to \pi_i(S_n) \overset{E}{\to} \pi_{i+1}(S_{n+1}) \overset{H}{\to} \pi_{i+1}(S_{2n+1}) \overset{\Delta}{\to} \pi_{i-1}(S_n) \to \ldots$$

et de l'isomorphisme [3] $\pi_{i+1}(S_{n+1})_p \approx \pi_i(S_n)_p + \pi_{i+1}(S_{2n+1})_p$ pour p premier impair. Nous remarquons que $\Delta(\alpha \circ E^2\beta) = (\Delta\alpha) \circ \beta$.

Cas n pair. — Soit $K_{p,n} = \Sigma_{k=0}^{p-1} e^{kn}$ le $(p-1)\,n$-squelette du complexe $\omega(S_{n+1})$ des lacets standard [4] dans S_{n+1}, c'est-à-dire l'espace produit réduit [5] de $S_n = K_{2,n}$. Soit $\varphi : K_{p,n} \to K_{p,n} \vee S_{(p-1)n}$ une application qui envoie dans un point la sphère $S_{(p-1)n-1}$ identifiée à un sous-espace de $K_{p,n}$ par l'inclusion $S_{(p-1)n-1} \subset e^{(p-1)n}$.

Lemme. — *$\pi_i(K_{p,n} \vee S_{(p-1)n})_p$ a un facteur direct isomorphe à $\pi_i(S_{pn-1})_p$. Soit $\bar{P} : \pi_i(K_{p,n} \vee S_{(p-1)n})_p \to \pi_i(S_{pn-1})_p$ la projection, et définissons*

$${}_p\bar{H} = \bar{P} \circ \varphi_* : \quad \pi_i(K_{p,np}) \to \pi_i(K_{p,n} \vee S_{(p-1)n})_p \to \pi_i(S_{pn-1})_p.$$

Soit Ω^2 l'espace des lacets de $\omega(S_{n+1})$. Alors on a la suite exacte :

$$\ldots \to \pi_{i-1}(S_{n-1}) \overset{E^2}{\to} \pi_{i+1}(S_{n+1}) \to \pi_{i-1}(\Omega^2, S_{n-1}) \to \ldots.$$

Théorème 1. — *On a les suites exactes (n pair)*

$$(S_p) \quad [2] \qquad \ldots \to \pi_{i+2}(S_{pn+1})_p \overset{{}_p\Delta}{\to} \pi_i(K_{p,n})_p \overset{I}{\to} \pi_{i+1}(S_{n+1})_p \overset{{}_pH}{\to} \ldots,$$

$$(\bar{S}_p) \qquad \ldots \to \pi_{i+1}(S_{pn-1})_p \overset{{}_p\bar{\Delta}}{\to} \pi_{i-1}(S_{n-1})_p \overset{\bar{I}}{\to} \pi_i(K_{p,n})_p \overset{{}_p\bar{H}}{\to} \ldots,$$

$$(\tilde{S}_p) \qquad \ldots \to \pi_i(\Omega^2, S_{n-1})_p \to \pi_{i+2}(S_{pn+1})_p \xrightarrow{{}_p\bar{H} \circ {}_p\Delta} \pi_i(S_{pn-1})_p \to \ldots,$$

où $E = I \circ i_*$, $I = i_* \circ E$ pour l'injection $i : S_n \subset K_{p,n}$, et ${}_p\bar{H} \circ {}_p\Delta \circ E^2 = f_*$ pour l'application $f : S_{pn-1} \to S_{pn-1}$ de degré p.

Proposition 1. — *Soit X_f le cylindre d'application de f; alors on a une suite exacte (due à J. C. Moore) pour $i < p(pn-2) - 2$:*

$$(S'_p) \qquad \ldots \to \pi_{i-1}(S_{n-1})_p \overset{E^2}{\to} \pi_{i+1}(S_{n+1})_p \overset{{}_pH'}{\to} \pi_i(X_f, S_{pn-1})_p \to \ldots$$

Théorème 2. — *S'il existe une application $g : S_{pn} \to S_{n+1}$ telle que ${}_pH'\{g\} \neq 0$, alors $n = 2p^k$ (k entier) et l'on a*

$$\pi_i(K_{p,n})_p \approx \pi_{i-1}(S_{n-1})_p + \pi_i(S_{pn-1})_p.$$

En particulier, on a, pour $i \geq 3$, la suite exacte :

$$(\tilde{S}'_p) \qquad \ldots \to \pi_{i-2}(S_{2p+1})_p \xrightarrow{{}_p\bar{H} \circ {}_p\Delta} \pi_i(S_{2p-1})_p \xrightarrow{g_* \circ E} \pi_{i+1}(S_3)_p \overset{{}_pH}{\to} \ldots.$$

---

[2] (S) et (S_2) sont définis par I. F. James, *On the suspension triad* (à paraître).

[3] J. P. Serre, *Ann. Math.*, 58, 1953, p. 258-294.

[4] H. Toda, *Proc. Jap. Acad.*, 29, 1953, p. 299-303.

[5] I. F. James (à paraître).

2. Constructions toriques. — Soient $\alpha \in \pi_r(S_s)$, $\beta \in \pi_q(S_r)$ et $\gamma \in \pi_p(S_q)$ des éléments dont les compositions $\alpha \circ \beta$ et $\beta \circ \gamma$ sont nulles. La construction torique

$$\{\alpha, \beta, \gamma\} \in \pi_{p+1}(S_s)/[\alpha \circ \pi_{p+1}(S_r) + \pi_{q+1}(S_s) \circ E\gamma]$$

a été définie dans ([6]).

On a les propriétés suivantes :

(i) $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ est distributive par rapport à la troisième variable; à la deuxième si $\gamma = E\gamma'$; et à la première si $\beta = E\beta'$ et $\gamma = E\gamma'$.

(ii) $\alpha \circ \{\beta, \gamma, \delta\} = \{\alpha \circ \beta, \gamma, \delta\}$, $\{\alpha \circ \beta, \gamma, \delta\} = \{\alpha, \beta \circ \gamma, \delta\}$, etc.

(iii) $\alpha \circ \{\beta, \gamma, \delta\} = -\{\alpha, \beta, \gamma\} \circ E\delta$ (mod $\alpha \circ \pi_{p+1}(S_s) \circ E\delta$).

(iv) Si $\{\beta, \gamma, \delta\} = 0$, on a $\{\alpha, \beta, \{\gamma, \delta, \varepsilon\}\} = -\{\{\alpha, \beta, \gamma\}, E\delta, E\varepsilon\}$.

Si $\beta = E^t\beta'$ (où E^t désigne la suspension itérée t fois), $\gamma = E^t\gamma'$ et $\beta' \circ \gamma' = 0$, on peut considérer $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ modulo $\alpha \circ E^t \pi_{p-t+1}(S_{r-t}) + \pi_{q+1}(S_s) \circ E\gamma$, et nous désignerons cette construction restreinte par $\{\alpha, \beta, \gamma\}_t$. De la même manière on peut définir ${}_t\{\alpha, \beta, \gamma\}$ et ${}_t\{\alpha, \beta, \gamma\}_0$. Les constructions restreintes satisfont aussi à (i)-(iv).

Proposition 2. — 1° *On a*

$$H\{\alpha, \beta, \gamma\}_1 = \{H(\alpha), \beta, \gamma\}_1 \qquad [\text{mod}\, H(\alpha) \circ E\pi_p(S_{r-1}) + \pi_{q+1}(S_{2s-1}) \circ E\gamma];$$

2° *si* $\alpha = E\alpha'$ *et* $\beta = E\beta'$, *on a*

$$H\{\alpha, \beta, \gamma\}_1 = \Delta^{-1}(\alpha' \circ \beta') \circ E\gamma \qquad [\text{mod}\, H(\pi_{q+1}(S_s)) \circ E\gamma].$$

L'élément $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ peut être représenté par une composition

$$S_{p+1} \to S_p \cup e^{q+1} \to S_s.$$

Ceci conduit à définir une construction supérieure

$$\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\} \in \pi_{n+2}(S_r)/F \;(\delta \in \pi_n(S_p))$$

qui est représentée par une composition $S_{n+2} \to S_r \cup e^{q+1} \cup e^{p+2} \to S_s$. La définition complète de cette construction, du groupe F, et la condition d'existence de $\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}$ sont trop longues pour être données ici. Signalons les deux propriétés suivantes :

$$H\{\alpha, \beta, \gamma, \delta\}_1 = \{\Delta^{-1}(\alpha' \circ \beta'), E\gamma, E\delta\}_1 \qquad \text{pour} \quad E\alpha' = \alpha, \qquad E\beta' = \beta,$$

$$\{\alpha, \beta \circ \gamma, \delta, \varepsilon\} = \{\alpha, \beta, \{\gamma, \delta, \varepsilon\}\}.$$

([6]) H. Toda, *J. Inst. Polyt. Osaka*, 3, 1952, p. 43-82; *voir* p. 70.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Sur quelques dispositifs permettant l'étude du régime variable des conduites de transport de gaz.* Note (*) de M. **André Blanc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Nous avons décrit précédemment [1] un dispositif permettant la résolution, au moyen d'une chaîne à résistances et capacités, des équations aux dérivées partielles non linéaires dont l'intégration peut se ramener à celle du système :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -R_1 i, \qquad \text{où} \quad R_1 = af_{(V)}\varphi_{(i)};$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{1}{C_1}\frac{\partial i}{\partial x}, \qquad \text{où} \quad C_1 = \text{const.} \qquad [\text{ou } C_1 = \psi(V)].$$

Le dispositif permet en particulier l'étude du régime variable des feeders de transport de gaz où $f_{(V)} = 1/V$; $\varphi_{(i)} = i^{0,8}$; $C_1 = \text{const.}$

La caractéristique tension-courant de l'élément série de chaque cellule était rendue approximativement de la forme voulue $v = af_{(V)}\varphi_{(i)}i$ par :

a. le remplacement de la courbe $v = k\varphi_{(i)}i$ par une ligne polygonale (au moyen de « courants constants », diodes et résistances pures).

b. un asservissement par sauts en fonction de V (au moyen de relais, à commande électronique, qui court-circuitent des fractions déterminées des résistances précédentes au passage de V par des valeurs prédéterminées).

La possibilité d'obtenir des formes approchées pour des fonctions $f_{(V)}$ et $\varphi_{(i)}$ quelconques s'accompagne nécessairement de l'inconvénient d'un nombre élevé de réglages. Ce nombre devra être réduit le plus possible dans les dispositifs spécialisés où une telle généralité n'est pas nécessaire.

La présente Note donne les principes de deux dispositifs particuliers, conçus pour l'étude du régime variable des feeders. Il s'agit essentiellement de réaliser un élément série satisfaisant sensiblement $v = (ai^{1,8})/V$ (i est le courant traversant l'élément quand sa tension aux bornes est $v = A - B$, et son potentiel moyen $V = (A + B)/2$, de valeur maximum V_0).

2. Dans un intervalle ($i$min., $i$max.) donné, on peut remarquer qu'une approximation de $v = ai^{1,8}$, meilleure que $v = a'i^2$ jugée habituellement suffisante, peut être obtenue au moyen de deux segments de droite seulement (*fig.* 3). Les figures 1 et 2 montrent la disposition des éléments composants 1 et 2 ; J et J' sont des courants constants (penthode et pile sèche).

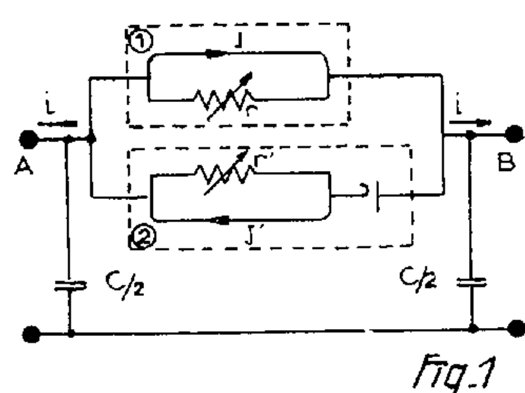
On rend proportionnelle à V la conductance r^{-1} en constituant r (et, de même, r') par une résistance fixe r_0 (exacte pour $V = V_0$) en série avec un interrupteur périodique rapide de période T, dont la durée de fermeture t_1 (*fig.* 4)

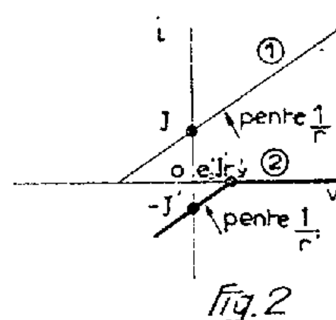
(*) Séance du 20 décembre 1954.

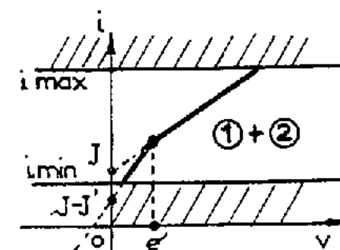
(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1377-1378.

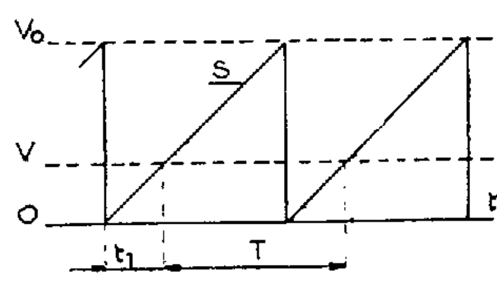
est égale à $t_1=(V/V_0)T$ (ou, tout au moins, à une fraction de T proportionnelle à V).

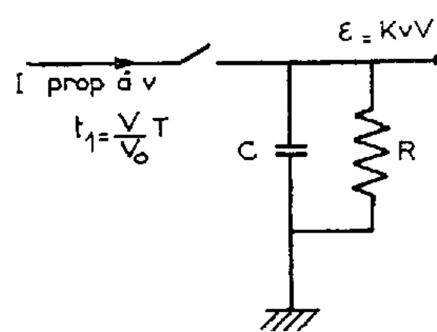
Passant sur les détails, on peut donner parmi de nombreuses possibilités le schéma suivant : dans chaque cellule on « comparera » dans une lampe double le signal $V=(A+B)/2$ à un signal triangulaire S (de hauteur V_0, de base T)

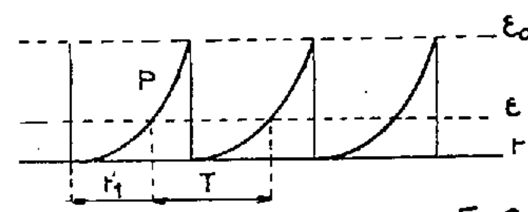












fourni par un oscillateur (unique pour tout le montage). La durée t_1, où $V-S>0$, est égale à $(V/V_0)T$; l'impulsion produite à chaque changement de signe de $V-S$ commandera les interrupteurs, électroniques de préférence. L'asservissement en fonction de V est ainsi particulièrement simple, dans chaque cellule il suffit d'une lampe de comparaison et deux interrupteurs.

3. Réalisation électronique de $v=ai^2/V$. En interrompant comme précédemment avec t_1 proportionnel à V (ou v) un courant I proportionnel à v (ou V) on obtiendra dans chaque cellule une tension $\varepsilon=kvV$ aux bornes d'un dispositif $R-C$ ($\tau=RC$ est grand devant T, très petit devant la durée expérimentale) (*fig.* 4 et 5).

L'élément série AB sera constitué par un « courant constant » $J=i_{max.}$ en série avec un interrupteur périodique tel que t'_1 proportionnel à $\sqrt{vV}$. $t'_1=\sqrt{(\varepsilon/\varepsilon_0)}\,T$ est obtenu par comparaison de ε à la tension P d'un générateur d'ondes paraboliques (*fig.* 6) (obtenu par exemple par intégration de l'onde triangulaire) unique pour tout le montage.

THÉORIE DES JEUX. — *Sur une généralisation de la notion d'équilibrium.* Note de M. **Robin Farquharson** [1], présentée par M. Joseph Pérès.

Dans le cadre d'un jeu où les préférences des joueurs sont représentées par une relation d'ordre [2], on introduit une généralisation de la notion d'équilibrium.

(1) (Nuffield College.)

Considérons un jeu à n personnes sous sa forme normalisée : chaque joueur k possède un ensemble S_k de stratégies (s_k, t_k...). Représentons les préférences du joueur k par une relation binaire R_k (³), définie dans l'espace produit

$$\prod_k S_k = X.$$

Si u, v, $w \in X$, on a :

1° $u R_k v$ ou $v R_k u$;

2° $u R_k v$ et $v R_k w$ entraîne $u R_k w$.

Si $u R_k v$ et $v R_k u$, on pose : $u I_k v$. Si $u R_k v$ et non $v R_k u$, on pose : $u P_k v$.

Le point $s = s_1 \times s_2 \times \ldots \times s_n$ de X est dit *vulnérable* à un ensemble K de joueurs s'il existe un point $t = t_1 \times t_2 \times \ldots \times t_n$ tel que

1° $k \in K$ entraîne $t P_k s$;

2° $k \notin K$ entraîne $t_k = s_k$.

Un point est dit un *équilibrium d'ordre r* s'il n'est vulnérable à aucun ensemble de r joueurs. On vérifie immédiatement :

Théorème I. — *Un équilibrium d'ordre* 1 *est un équilibrium au sens de Nash* (⁴).

Un *résultat* est une classe d'équivalence suivant la relation $J = \bigcap_k I_k$.

Un jeu est dit un *jeu d'ophélimité* si, pour u, $v \in X$, l'existence d'un joueur k tel que $u P_k v$ entraîne l'existence d'un joueur j tel que $v P_j u$.

Théorème II. — *Dans un jeu d'ophélimité à deux personnes, les équilibrium d'ordre* 1 *se trouvent tous dans le même résultat.*

Démonstration. — Soient deux équilibrium d'ordre 1, $s = s_1 . s_2$, et $t = t_1 . t_2$. Considérons les points $u = s_1 . t_2$ et $v = t_1 . s_2$. On aura

$$s R_1 v, \quad t R_1 u; \qquad s R_2 u, \quad t R_2 v.$$

En vertu de l'ophélimité, on a

$$v R_2 s, \quad u R_2 t; \qquad u R_1 s, \quad v R_1 t.$$

D'où, en tenant compte de la transitivité :

$$s R_1 t, \quad t R_1 s; \qquad s R_2 t, \quad t R_2 s.$$

On en conclut

$$s I_1 t, \quad s I_2 t. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

Dans un *jeu majoritaire à n personnes*, pour chaque résultat q il existe une

(²) *Cf.* J. Von Neumann et O. Morgenstern, *Theory of games and economic behavior*, Princeton (3ᵉ éd.) 1953, p. 603-608, où l'on suggère une généralisation du concept d'utilité. La présente Note est indépendante du traitement de L. Shapley et M. Shubik, *Econometrica*, **21**, 1953, p. 348-9 (Sommaire).

(³) *Cf.* K. Arrow, *Social Choice and Individual Values*, New York, 1951, p. 13-14.

(⁴) J. Nash, *Ann. Math*, 54, 1951, p. 286-295.

classe $T_k(q)$, non vide, dans l'ensemble S_k de chaque joueur k; si, pour un point $s = s_1 \times s_2 \times \ldots \times s_n$, M_s est le nombre de stratégies s_k telles que $s_k \in T_k(q)$, on a :

$$M_s > \frac{n}{2} \quad \text{entraîne} \quad s \in q.$$

En autres termes, un jeu est majoritaire si la majorité des joueurs peut imposer en coalition n'importe quel résultat, quoi que fasse la minorité.

THÉORÈME III. — *Dans chaque résultat d'un jeu majoritaire à n personnes, il existe un point u tel que pour tout* $r < (n/2)$, *u est un équilibrium d'ordre r.*

Démonstration. — Dans le résultat q, on choisit un point w composé exclusivement des stratégies s_k, telles que $s_k \in T_k(q)$. De la définition du jeu majoritaire, il s'ensuit que w est le point cherché.

HYDRODYNAMIQUE. — *Établissement du régime laminaire dans un canal infiniment large rectangulaire de fond horizontal.* Note (*) de M. CHEN CHE-PEN, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit un canal infiniment large rectangulaire, de fond horizontal communiquant à l'amont avec un réservoir infiniment grand et de niveau constant.

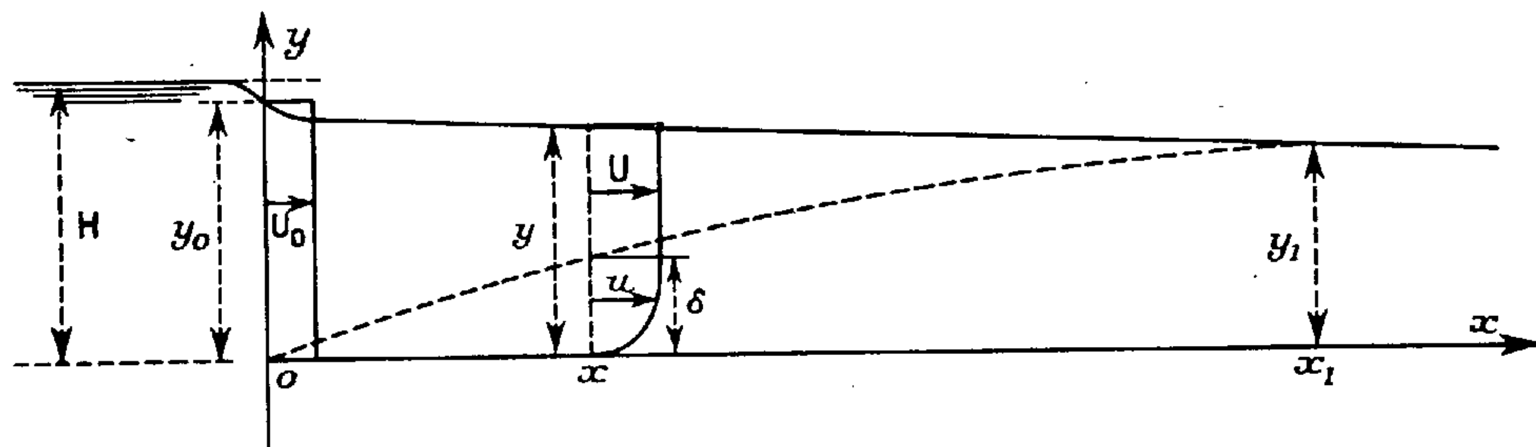


Fig. 1.

En choisissant l'origine et les axes de coordonnées comme l'indique la figure 1, on a

$$(1)\qquad \frac{\tau_0}{\rho g} + y\frac{dy}{dx} = 0 \quad \text{(équation de quantité de mouvement)},$$

$$(2)\qquad U(y - \delta^*) = q = U_0 y_0 \quad \text{(équation de continuité)},$$

$$(3)\qquad y + \frac{U^2}{2g} = H = y_0 + \frac{U_0^2}{2g} \quad \text{(équation de Bernoulli)}.$$

τ_0 étant la force de frottement par unité de surface du fond, ρ la masse spécifique, g la pesanteur, U la vitesse en dehors de la couche limite, q le débit par unité de largeur et δ^* l'épaisseur de refoulement de la couche limite.

(*) Séance du 8 décembre 1954.

Si l'on admet que la répartition de vitesse dans la couche limite δ est du type $u/U = 2y/\delta - y^2/\delta^2$ (ici y et u sont l'ordonnée et la vitesse d'une particule considérée), on obtient immédiatement, μ étant la viscosité dynamique,

$$\delta^* = \frac{1}{3}\delta \qquad \text{et} \qquad \tau_0 = \mu\left[\frac{du}{dy}\right]_{y=0} = 2\mu\frac{U}{\delta}.$$

Les équations (1) et (2) deviennent alors

$$\frac{2\nu}{g}\frac{U}{\delta} + y\frac{dy}{dx} = 0, \qquad \text{avec} \quad \nu = \frac{\mu}{\rho}, \tag{4}$$

$$U\left(y - \frac{1}{3}\delta\right) = q = U_0 y_0, \tag{5}$$

et, compte tenu de (3), la relation (4) entraîne

$$y\delta\, dU = 2\nu\, dx. \tag{6}$$

En tirant y de l'équation (3) et δ de l'équation (5), on a

$$3\left[H - \frac{U^2}{2g}\right]\left[H - \frac{U^2}{2g} - \frac{q}{U}\right]dU = 2\nu\, dx. \tag{7}$$

En posant $U/U_0 = \beta$ et $x/y_0 = X$, et en introduisant le nombre de Froude à l'origine $F_0^2 = U_0^2/gy_0$ et le nombre de Reynolds $\mathcal{R} = 4q/\nu$, l'équation (7) devient

$$\frac{8}{3}\frac{dX}{\mathcal{R}} = \left[1 + \frac{F_0^2}{2} - \frac{F_0^2}{2}\beta^2\right]\left[1 + \frac{F_0^2}{2} - \frac{F_0^2}{2}\beta^2 - \frac{1}{\beta}\right]d\beta. \tag{8}$$

A l'origine on a $X = 0$, $\beta = 1$, et à la distance x_1 pour laquelle le régime laminaire est dynamiquement établi, on a

$$X = X_1, \qquad \beta = \beta_1, \qquad \delta = y = y_1, \qquad \frac{2}{3}U_1 y_1 = q = U_0 y_0.$$

d'où

$$\frac{y_1}{y_0} = \frac{3}{2}\frac{U_0}{U_1} = \frac{3}{2}\frac{1}{\beta_1}$$

et (3) devient

$$1 - \beta_1^2 = \frac{2}{F_0^2}\left[\frac{3}{2\beta_1} - 1\right]. \tag{9}$$

En intégrant (8) entre x_0 et x_1, on trouve

$$\frac{8}{3}\frac{X_1}{\mathcal{R}} = \frac{1}{20}F_0^4\beta_1^5 - \frac{1}{3}F_0^2\left(1 + \frac{F_0^2}{2}\right)\beta_1^3 + \frac{1}{4}F_0^2\beta_1^2 + \left(1 + \frac{1}{2}F_0^2\right)^2\beta_1 - \left(1 + \frac{1}{2}F_0^2\right)\operatorname{Log}\beta_1 - \left[\frac{2}{15}F_0^4 + \frac{11}{12}F_0^2 + 1\right]. \tag{10}$$

L'élimination de β_1 entre les équations (9) et (10) détermine $x_1/y_0\mathcal{R}$ en

fonction de F_0^2, fonction que l'on ne peut expliciter, mais qui s'obtient facilement numériquement (*fig.* 2).

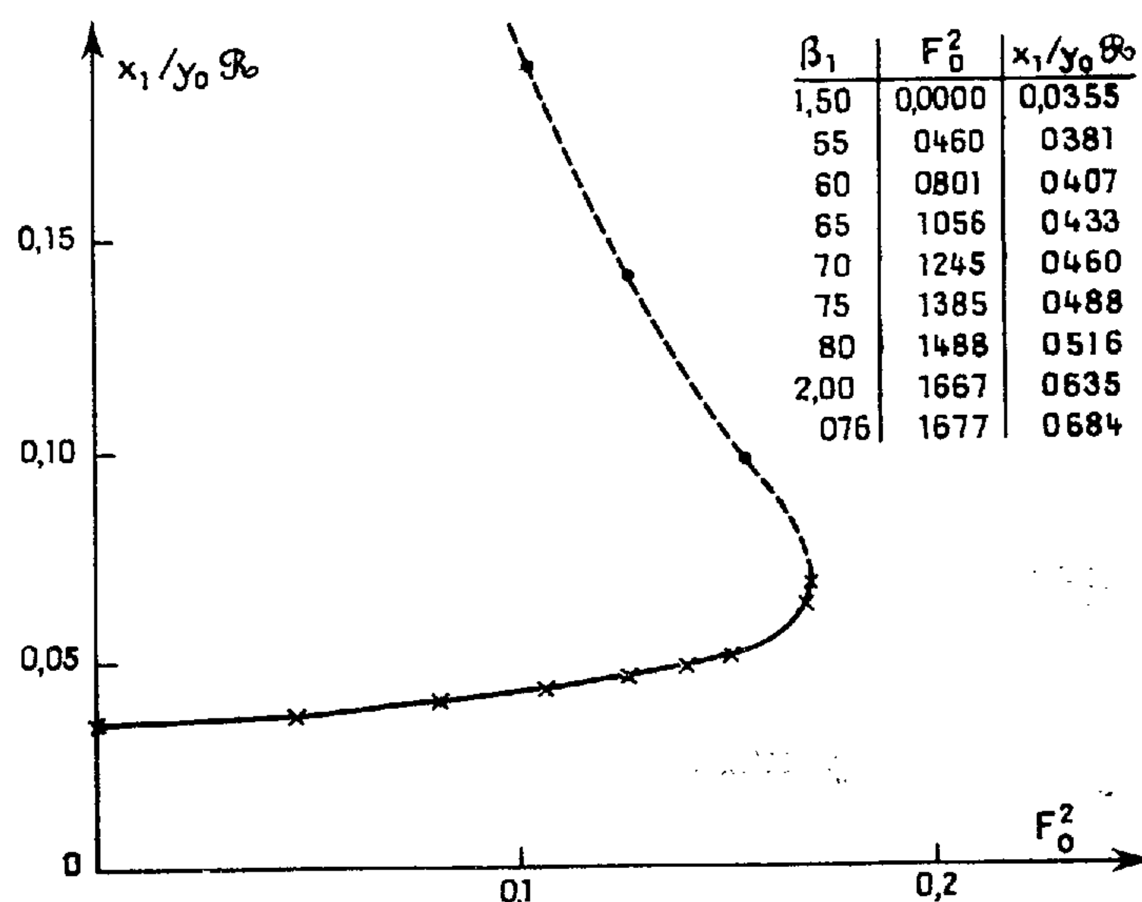


Fig. 2.

Du fait que physiquement $(2/3)\mathrm{H} < y_1 < y_0 < \mathrm{H}$, les solutions sont plausibles pour les valeurs de $1,5 < \beta_1 < 2,076$, ce qui correspond à $0 < F_0^2 < 0,16766$.

ASTROPHYSIQUE. — *Propriétés spatio-temporelles d'étoiles du type W Ursae Majoris.* Note de M. **Jean-Louis Rigal**, présentée par M. André Danjon.

Les résultats d'observation relatifs aux 16 mouvements connus pour des W U Ma conduisent à un apex et à un ellipsoïde des vitesses sans écart significatif avec ceux relatifs aux étoiles de la seconde partie de la séquence principale.

Le tableau I donne les résultats acquis en ce qui concerne le mouvement d'étoiles du type W U Ma (¹). Sont indiqués successivement : le nom de l'étoile, le mouvement propre ($10^4\,\mu\alpha$ et $10^3\,\mu\delta$), la vitesse radiale extraite du catalogue de Wilson, le module de distance déterminé à partir de la magnitude absolue, la position (l et b, coordonnées galactiques), et enfin, la source du mouvement propre indiqué. Les renseignements entre parenthèses sont de moindre poids.

On en déduit les mouvements en coordonnées galactiques, d'où la vitesse relative du Soleil (les erreurs indiquées sont les écarts types d'échantillonnage, compte non tenu de l'incertitude des données)

$$X_0 = 8,1 \pm 10,3, \qquad Y_0 = 12,0 \pm 5,1, \qquad Z_0 = 10,3 \pm 4,3\ \mathrm{km.s^{-1}}.$$

(¹) Schatzman et Rigal, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2392.

TABLEAU I.

TX Cn C......	(— 25)	(— 10)	+36	5,4	174°,4	33°,7	Schorr
W U Ma.......	+ 44	0	—46	3,3	125,6	47,0	A. G. K. 2
UV Leo.......	+ 3	+ 7	—50	3,5	197,5	57,8	*Yale Trans.*
AG Vir........	— 5	— 35	—16	(6,8)	233	72	*Yale Trans.*
AH Vir........	+ 16	—110	—10	3,7	243,8	72,8	*Yale Trans.*
i Boo.........	—406	+ 27	+ 3,4	1,6	46,1	56,3	G. C.
V 502 Oph.....	— 14	+ 20	—37	3,5	345,0	27,4	*Yale Trans.*
AK Her.......	+ 17	— 51	—13	3,4	5,0	27,3	*Yale Trans.*
RZ Cas........	8	37	—39,4	(5,4)	100,4	9,6	G. C.
YY Eri........	(— 80)	(— 98)	—20	3,4	171,2	—38,5	Schorr
ER Ori.......	+ 7	— 11	+35	4,5	176,8	—24,7	*Yale Trans.*
R C Ma.......	130	—132	—39	(4,2)	198,5	+ 0,1	Schorr
SW Lac.......	37	0	—22,5	4,3	66,9	—19,6	A. G. K. 2
U Peg........	— 28	— 65	+26	5,0	73,8	—45,1	*Yale Trans.*
S Ant.........	— 56	34	— 5	5,0	226,6	17,4	–
VW Cep......	965	539	—35	2,8	76,4	+20,0	A. G. K. 2

En raison de la grandeur des écarts-types des erreurs sur les coordonnées X_0, Y_0, Z_0, on ne peut attacher de signification à la différence entre la valeur ainsi trouvée pour la longitude de l'apex par la formule $\operatorname{tg} l_0 = (Y_0/X_0)$ ($l_0 = 56°$) et la longitude de l'apex de la deuxième partie de la séquence principale $\lambda_0 = 33°$.

Par contre, on peut déterminer l'ellipsoïde des vitesses. Il vient (σ_1 correspondant au grand axe; σ à la direction perpendiculaire au plan galactique) :

	l.	*b.*		
σ_1................	344°	— 8°	41,7	km.s⁻¹
σ_2................	79	— 31	17,9	»
σ_3................	61	56	14,5	»
σ................	–	90	17,1 ± 3,1	»

Strömberg (²) avait trouvé pour 83 étoiles *d*F et pour 104 étoiles *d*G, les résultats suivants :

	F.			G.		
	l.	*b.*		*l.*	*b.*	
σ_1.........	334°	— 6°	25,1 km.s⁻¹	346°	— 5°	39,9 km.s⁻¹
σ_1.........	69,7	—37	16,2 »	74	—21	24,4 »
σ_3.........	56,3	51	18,9 »	269	63	18,9 »

Cherchons si le seul écart constaté (grande valeur de σ_1) est significatif et, pour cela, cherchons les projections des vitesses sur l'axe $l = 340°$, $b = 0°$. On trouve

$$\sigma^2_{340,0} = 1681 \quad (1 \pm 0{,}36), \qquad \sigma_{340,0} = 41 \pm 8 \text{ km.s}^{-1}.$$

(²) STRÖMBERG, *Ap. J.*, 104, 1946, p. 12.

L'écart avec les valeurs ci-dessus pour les étoiles dF et dG étant respectivement de l'ordre de deux et un écarts-types, la différence avec les étoiles de la deuxième partie de la séquence principale n'est donc pas significative.

A titre de vérification, nous avons calculé par la méthode ([3]) classique si l'écart de la distribution des projections des vitesses perpendiculairement au plan galactique à une loi normale était significatif. Il a été trouvé :

g_3 (mesure de l'asymétrie) = 0,0 écart-type;

g_4 (mesure de l'aplatissement) = — 3 écarts-types.

Il y a donc un léger excès de vitesses relatives moyennes au détriment des vitesses faibles ou grandes.

Notons la grande vitesse de VW Cep (120 km.s^{-1} dans la direction : $l = 181°$, $b = -6°$). Les résultats précédents ne fournissent aucune raison de penser que cette étoile est d'une population différente de celle de l'ensemble des WU/Ma, les valeurs de σ_1 et de X_0, très sensibles à cette étoile, étant en accord avec les résultats de Strömberg.

GÉOGRAPHIE FLUVIALE. — *Sources de l'Apurimac-Ucayali (Fleuve des Amazones).* Note (*) de M. **Michel L. P. Perrin**, présentée par M. Donatien Cot.

Les sources de l'Apurimac, branche maîtresse de l'Amazone, se situent au Nevado Huacra. Rectification d'erreurs de topographie relatives au Lac Vilafro et au cours supérieur de l'Apurimac, et d'erreurs de longueur relatives à l'Apurimac-Ucayali. La longueur de l'Amazone, calculée depuis le Nevado de Huacra, s'établit à 7 025 km.

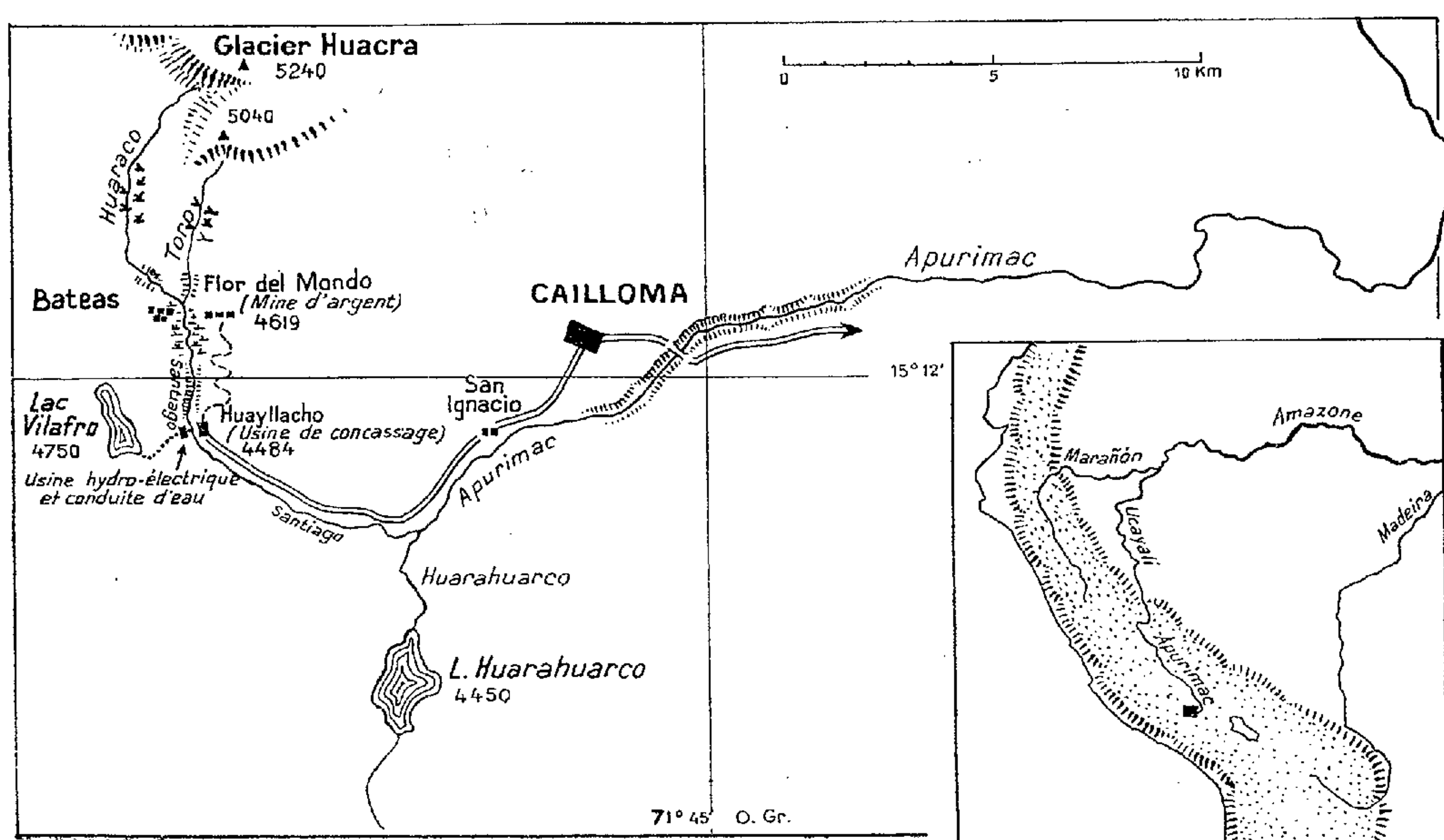
Le terme « Apurimac » désigne au Pérou le cours supérieur de l'Amazone-Ucayali, à l'exception des douze premiers kilomètres du cours, localement dénommés « Santiago », et de la partie inférieure du cours (340 km) dite « Ene », puis « Tambo ». A partir de Atalaya (où il reçoit les eaux du Vilcanota-Urubamba), le Santiago-Apurimac-Ene-Tambo change à nouveau de nom, pour prendre celui de « Ucayali ». A Puerte Franco (près Nauta), où l'Ucayali conflue avec le Marañon, le nom du fleuve devient « Amazone » pour les Péruviens, et « Solimoes » pour les Brésiliens. En aval de Téfé (confluence du rio Japura), il reçoit du Brésil même son nom de « Fleuve des Amazones ». Les variations de la toponymie vont de pair avec l'imprécision de la topographie, en particulier dans certaines régions du Haut-Amazone non encore intégralement parcourues et relevées.

Un voyage d'études aux sources de l'Apurimac en mai et juin 1953 m'a amené à faire les observations suivantes :

([3]) Fisher, *Les méthodes mathématiques adaptées à la Recherche scientifique*, 1947, p. 43.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

1° Le lac Vilafro, à 4750 m d'altitude, désigné jusqu'alors comme origine de l'Apurimac, présente des caractéristiques différentes de celles qui sont portées sur les cartes : grand axe N-NW, S-SE, et non W-E ; périmètre 2,8 km (au lieu de 5 km); superficie 0,700 km² (au lieu de 1,5 km²). Le rio Vilafro, qui en descendait autrefois, n'existe plus, les eaux du lac étant captées depuis 1934 et conduites par une tuyauterie métallique de 1800 m de longueur à la petite installation hydro-électrique de Huayllacho, de la Compagnie Minière de Cailloma. Le débit maximum d'utilisation de la tubulure est de 150 l/s, nombre déterminé par les ingénieurs de la Compagnie, au delà duquel le lac s'assèche, comme ce fut le cas en 1942.



2° Le nom « Apurimac » est inconnu localement. Les eaux du lac Vilafro, canalisées par la tubulure, se déversent après leur emploi à Huayllacho dans la rivière Santiago, d'un débit moyen de 600 l/s, quadruple de celui du lac Vilafro (le 2 juin, en période de sécheresse et d'étiage, j'ai mesuré 350 l/s). Cette rivière coule torrentiellement dans une gorge rocheuse faisant suite à une plate-forme alluvionnaire; elle apparaît formée à 5 km plus haut, à l'altitude de 4800 m, par la confluence de deux rivières, le Huaraco à l'Ouest et le Toro à l'Est, qui descendent des flancs escarpés du Nevado (glacier) Huacra (71°51′ long. W., 15°8′ lat. S., point culminant 5240 m alt.).

3° Le rio Santiago, à 8 km, Est-Sud-Est de Huayllacho, à la confluence du rio Huarahuarco (4405 m alt.) prend pour la première fois le nom d' « Apurimac ».

Les observations qui précèdent autorisent à conclure que :

Le terme « Apurimac » est le nom du cours inférieur du rio Santiago. Le rio Santiago descend du Nevado de Huacra; il reçoit à 8 km de ses sources l'apport canalisé des eaux du lac Vilafro (dont le débit est le quart du sien), qui fut erronément désigné jusqu'alors comme source de l'Apurimac. En conséquence, *l'origine du rio Apurimac-Ucayali est le Nevado de Huacra* (5 240 m d'alt., 71°51′ long. W., 15°8′ lat. S.).

La carte ci-dessus est complétée d'une documentation photographique et filmée prise sur place en mai et juin 1953.

Des deux branches maîtresses de l'Amazone, Marañon et Apurimac-Ucayali, l'une devrait-elle être désignée exclusivement comme cours supérieur de l'Amazone ? Le critère de débit est incertain. La longueur avantage de 880 km l'Apurimac-Ucayali; mais surtout, le régime des eaux et la structure géologique du lit définissent l'Ucayali comme fleuve amazonien (1) par opposition au Marañon, fleuve andin.

Sans vouloir accorder à la question des « véritables » sources de l'Amazone une importance que son intérêt ne justifie pas, bornons-nous à constater que la longueur de l'Amazone, mesurée depuis le Nevado de Huacra, s'établit à 7 025 km environ, rectification faite d'importantes erreurs de mesure commises sur les cours de l'Apurimac, de l'Ene et du Tambo (Haut-Ucayali), et qui apparaissent tant sur le terrain qu'au seul examen des cartes du monde au 1/1 000 000e (2).

C'est la goutte d'eau qui tombe du Nevado de Huacra et parvient à l'embouchure du « Rio de las Amazonas » qui accomplit le plus long trajet fluvial du monde.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Chaîne de mesures quantiques et principe de néguentropie.* Note (*) de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie le processus de mesure quantique à la lumière du principe de néguentropie de L. Brillouin et l'on applique ces résultats à l'analyse d'une chaîne de mesures quantiques.

Nous nous proposons d'établir dans cette Note, quelques résultats relatifs aux chaînes de mesures quantiques, en utilisant un formalisme plus simple et plus intuitif que celui utilisé dans d'autres travaux (1).

---

(1) *Cf.* « Rasgos, *Geologicos y Geomorfologicos de la Depresion del Ucayali y Amazonas Superior* », Werner Ruegg, in *Revista de la Asociacion Geologica Argentina*, 7, n° 2, p. 121-122, Buenos-Aires, 1952.

(2) Editions : *Instituto Geografico Militar del Peru*, 1950-1952, et *U. S. Air Force*, 1943.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) H. J. Groenwold, *Proceed. Koninkl. Nederl. Akademie*, Série B, 55, 1952, p. 3.

1. *Mesure quantique.* — Nous commencerons d'abord par rappeler le mécanisme d'une mesure quantique (en nous plaçant dans l'interprétation classique) : si nous désignons par I le système dont on veut mesurer une observable, la mesure consiste à coupler ce système à un autre système II, de telle manière que l'observable à mesurer de I soit mise en correspondance avec une observable de II. Si initialement les systèmes I et II sont dans les cas purs représentés respectivement par les fonctions d'onde φ et ψ, le système global I + II se trouve aussi dans un cas pur $P = \varphi\psi$. Si φ_k sont les fonctions propres correspondant à l'observable de I et ψ_k celles qui correspondent à une observable de II, on a en général :

$$\Phi = \sum_{ik} c_{ik} \varphi_i \psi_k.$$

Le couplage entre I et II laisse I + II dans un cas pur, mais établit une correspondance entre les φ_i et les ψ_k, de sorte que Φ peut alors s'écrire :

$$\Phi = \sum_k a_k \varphi_k \psi_k.$$

Le système I n'est plus décrit par un cas pur, mais par un mélange avec un opérateur statistique

$$W_I = \sum_k |a_k|^2 P_{\varphi k}. \tag{1}$$

L'observation de l'observable ψ_k permet la réduction du paquet d'onde; le système I se trouve à nouveau dans un cas pur représenté par φ_k. Si l'on désigne par σ_I l'entropie quantique de I définie par $\sigma_I = -\mathrm{Tr}(W_I \log W_I)$, elle est initialement nulle (cas pur); puis elle augmente brusquement avec le couplage et devient égale à $-\sum_k |a_k|^2 \log |a_k|^2$. La réduction du paquet d'onde la ramène de nouveau à zéro. On a donc deux sauts de l'entropie quantique d'amplitude égale et de signe contraire, à l'établissement du couplage entre I et II et à la lecture du résultat de mesure.

2. *Principe de Néguentropie.* — En utilisant la définition de l'information de L. Brillouin ([2]), on peut dire que l'établissement du couplage entre I et II diminue la néguentropie de I, de la quantité : $\Delta N = -\Delta\sigma = \sum_k |a_k|^2 \log |a_k|^2$. La lecture du résultat de mesure augmente la néguentropie de la même quantité. Ceci souligne le caractère d'information de la fonction d'onde et le rôle irremplaçable de l'observateur dans l'interprétation classique. A chaque mesure, dont le résultat n'est pas observé, correspond une diminution de la

([2]) *J. Applied Phys.*, 24, 1953, p. 1152.

quantité d'information que l'on a sur le système (ou une augmentation de l'entropie quantique). A une lecture précise du résultat de mesure, on a une augmentation de la quantité d'information, celle-ci étant ramenée à son niveau maximal (entropie nulle pour un cas pur).

3. *Chaînes de mesures.* — Soit O^l ($l=1, 2 \ldots m$) une suite d'observables dont les fonctions propres orthonormées sont les suites $\{\varphi_i^l\}$. Nous supposerons qu'on mesure successivement, aux instants $t_1, t_2 \ldots t_l$, sur un système S les observables O^l. Suivant que l'on procède effectivement ou non à la lecture du résultat de mesure, on a deux descriptions différentes du système.

Dans le premier cas, à chaque instant de mesure, on a deux sauts de l'entropie quantique correspondant respectivement au couplage avec un système intermédiaire, puis à la lecture du résultat de mesure. Après chaque mesure, le système se trouve ramené dans un cas pur, qui diffère généralement du précédent, représenté par une des fonctions φ_i^l. Entre les mesures, l'entropie quantique reste constante.

Dans le deuxième cas, où le résultat de mesure n'est pas lu, on a une augmentation d'entropie (ou une diminution de néguentropie) à chaque instant de mesure ; l'entropie quantique peut donc être représentée par une courbe en escaliers, qui traduit l'irréversibilité des interactions successives du système observé avec les systèmes intermédiaires. Dès que l'on procède effectivement à une observation maximale, l'entropie quantique redevient nulle. Il est facile de préciser les résultats : soit T^l la transformation unitaire qui permet de passer de φ_i^l à φ_j^{l+1} ; on a $\varphi^{l+1} = T^l\varphi^l$, ou $\varphi_j^{l+1} = T_{ji}^l\varphi_i^l$. Si $W^l = \sum_i \varpi_i^l(t_{l+1}) P_{\varphi_i^l}$ désigne l'opérateur statistique du système à l'instant t_{l+1}, mais avant la mesure, on aura pour W^{l+1} après le couplage, mais avant une lecture :

(2) $$W^{l+1} = \sum_i (W^l\varphi_n^{l+1}, \varphi_n^{l+1}) P_{\varphi_n^{l+1}}$$

or

$$(W^l\varphi_n^{l+1}, \varphi_n^{l+1}) = \sum_i \varpi_i^l(t_{l+1}) |T_{ni}^l|^2$$

d'où

(3) $$W^{l+1} = \sum_n \sum_i \varpi_i^l |T_{ni}^l|^2 P_{\varphi_n^{l+1}}$$

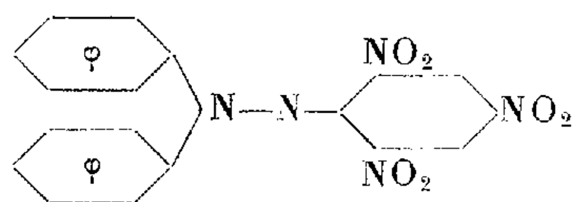
et on a une augmentation d'entropie donnée par :

(4) $$\begin{aligned}\Delta\sigma &= -\operatorname{Tr}(W^{l+1}\log W^{l+1}) + \operatorname{Tr}(W^l \log W^l) \\ &= -\sum_n \left(\sum_i \varpi_i^l |T_n^l|^2\right) \log\left(\sum_i \varpi_i^l |T_{ni}^l|^2\right) + \sum_i \varpi_i^l \log \varpi_i^l.\end{aligned}$$

On voit ainsi que les coefficients $|T'_{nl}|^2$ représentent les probabilités conditionnelles d'une chaîne de Markoff, qui correspond à la suite des couplages successifs du système avec les systèmes intermédiaires.

ÉLECTRONIQUE. — *Étude de la résonance paramagnétique électronique d'un monocristal de diphényl-picryl-hydrazyl.* Note (*) de M[lle] **Ginette Berthet**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons mesuré la largeur de la raie de résonance paramagnétique électronique d'un monocristal de α.α-diphényl-β-picryl-hydrazyl, radical libre stable de formule



à la fréquence de 9 352 MHz ($\lambda = 3,21$ cm).

Nous avons obtenu ce monocristal sous la forme d'un parallélépipède quelconque dont les arêtes ont respectivement pour dimensions 5, 1,5 et 1 mm. Ces longueurs ont été mesurées sur des agrandissements photographiques des diverses faces du cristal.

Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé le spectrographe hertzien fonctionnant sur 3 cm décrit au Colloque Ampère de juin 1954. Sa sensibilité lorsqu'on enregistre directement la courbe d'absorption à l'oscillographe

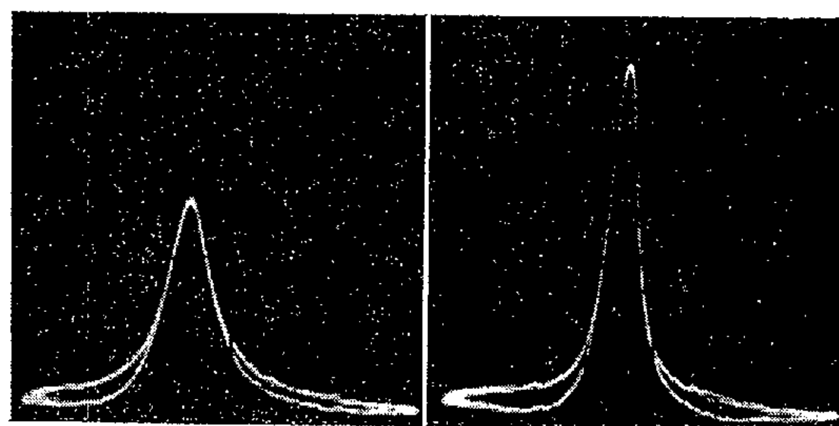


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Courbes de résonance relatives à la position 1. Elles correspondent à une variation de $\pi/2$ de l'angle de rotation.

cathodique, correspond à la détection de 1/25[e] de milligramme de diphényl-picryl-hydrazyl soit 10^{-7} mol. de ce corps. Elle est surabondante pour la présente étude comme le montre la qualité des courbes de résonance enregistrées (*fig.* 1).

(*) Séance du 20 décembre 1954.

L'échantillon étudié est placé au voisinage du piston sans contact de réglage dans une cavité rectangulaire résonnant dans le mode H_{01}. Il se trouve ainsi dans la zone où le champ magnétique haute fréquence est maximum et perpendiculaire au champ continu. Le champ électrique est alors le plus faible possible. Nous avons vérifié que les pertes diélectriques n'altéraient pas sensiblement la résonance de la cavité dont le facteur de surtension reste voisin de 1 500.

L'orientation du monocristal dans le champ continu est réglable. Pour cela, nous avons construit un support cylindrique en polystyrène qui peut tourner autour de son axe, perpendiculaire au champ directeur continu et parallèle au champ magnétique haute fréquence. L'échantillon a successivement été collé sur la base du cylindre par sa face de 1,5 sur 5 mm (position I), puis par sa face de 1 sur 5 mm (position II), puis introduit suivant l'axe du cylindre, sa plus grande arête étant parallèle à l'axe (position III).

La fréquence du klystron a été mesurée de façon précise et nous pouvons également réaliser l'étalonnage en champ du balayage horizontal de l'oscillographe cathodique.

Lorsque le monocristal est orienté, les pertes diélectriques varient. Pour voir l'influence possible de ce phénomène sur la détection de la résonance paramagnétique nous avons d'abord enregistré, en l'absence du champ magnétique continu, la courbe de résonance de la cavité en modulant le klystron en fréquence par l'intermédiaire d'une tension en dents de scie appliquée sur le réflecteur. L'orientation du monocristal variant, la fréquence de résonance de la cavité se déplace à peine (au maximum de 2 MHz), mais la largeur à mi-hauteur de la courbe de résonance de la cavité reste constante et égale à 6,3 MHz; le coefficient de surtension reste donc sensiblement constant. Lorsque nous détectons à fréquence fixe la résonance paramagnétique électronique, la cavité conserve donc pour les diverses positions du cristal la même surtension; elle subit seulement un désaccord qui ne se traduit que par une variation imperceptible de la sensibilité du spectrographe, car nous restons très près du sommet de la courbe de résonance. La position du sommet de la raie de résonance et sa largeur à mi-hauteur ne sont pas affectées par cette variation de sensibilité.

Résultats obtenus. — Le monocristal étant dans l'une des positions décrites ci-dessus, nous l'avons fait tourner de $\pi/8$ en $\pi/8$ en photographiant la raie obtenue. Après agrandissement photographique nous avons observé :

1° un déplacement du sommet de la raie de résonance en fonction de l'orientation, phénomène déjà signalé (1). Le déplacement qui atteint la valeur maximum pour la position I diminue pour la position II et est presque nul pour la position III;

(1) C. Kikuchi et W. H. Cohen, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 394.

2° une variation de la largeur de la raie de résonance à mi-hauteur. Cette largeur varie de 100 % dans les positions I et III pour deux orientations différant de $\pi/2$. Sa variation maximum est seulement de 50 % dans la position II ;

3° les variations simultanées en fonction de l'orientation, de la position du sommet de la raie et de la largeur de la raie. Elles sont représentées sur la figure 2.

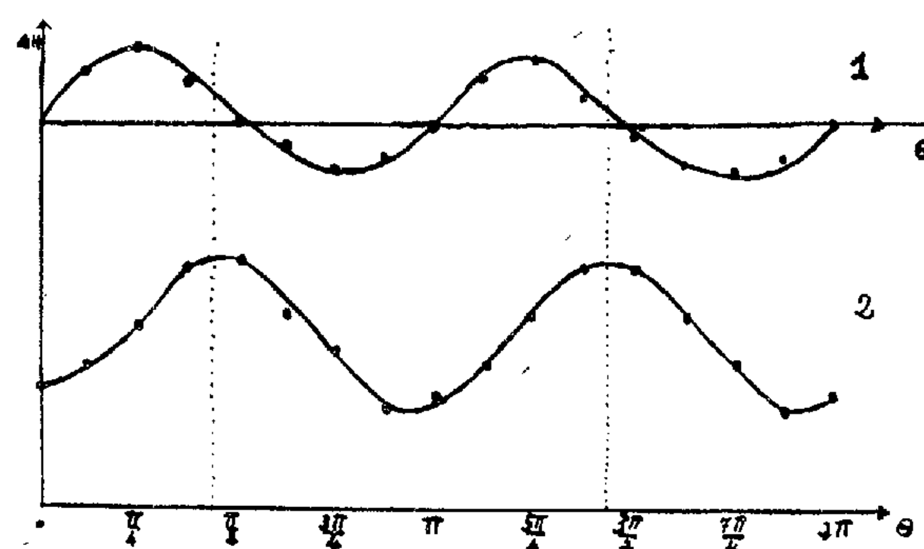


Fig. 2. — Elle est relative à la position 1. — 1 : déplacement du sommet de la courbe de résonance par rapport à la position O ; 2 : largeur à mi-hauteur, à la même échelle, de la courbe de résonance.

De la mesure précise en champ, du déplacement du sommet de la courbe de résonance nous pouvons déduire les variations en fonction de l'orientation du facteur de décomposition spectroscopique. La détermination de l'ellipsoïde associé au tenseur g sera l'objet d'une prochaine publication, lorsque nous aurons pu relier ces résultats à l'étude cristallographique, aux rayons X, du monocristal, que nous avons entreprise parallèlement.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Photodianode et galvanomètre feed-back.* Note (*) de MM. **Léon Deloffre**, **Émile Pierre** et **Jean Roig**, transmise par M. Jean Cabannes.

1. Nous avons étudié (1) les caractéristiques d'une cellule à deux anodes et montré qu'elle peut mesurer le déplacement d'un spot sur la surface de la cathode. Cette cellule peut être couplée avec un galvanomètre à miroir G_1 ; la figure 1 donne le montage électrique et optique.

Le galvanomètre G_1 reçoit le courant différentiel entre les anodes A_1 et A_2; les résistances ρ_1 et ρ_2, qui complètent le pont, sont de l'ordre du mégohm. Le cadre de G_1 porte le miroir M qui envoie en S_3, sur la cathode, une image intense de la source S. Le galvanomètre G_2 mesure le courant total de la cellule, c'est-à-dire pratiquement le flux lumineux reçu par la cathode.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) L. Deloffre, É. Pierre et J. Roig, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1507; 238, 1954, p. 1213.

Pour la commodité du montage, le faisceau lumineux suit un trajet oblique; une lentille de très grande ouverture est placée en L_2, au voisinage d'un prisme à réflexion totale P; L_1 donne en S_1 sur P une image de la source S; M donne une image S_2 de S_1 sur L_2; L_2 projette M sur L_3; L_3, à court foyer projette S_2 sur S_3. Le choix des distances focales permet de régler facilement l'amplitude du déplacement de S_3.

Une faible partie du faisceau lumineux, déviée par une glace sans tain l, vient former l'image de S sur une échelle de mesure à grande distance de M.

Le courant i, à mesurer, est appliqué aux bornes C′D′; il passe intégralement dans G_1, car les résistances ρ_1 et ρ_2 dérivent une intensité négligeable.

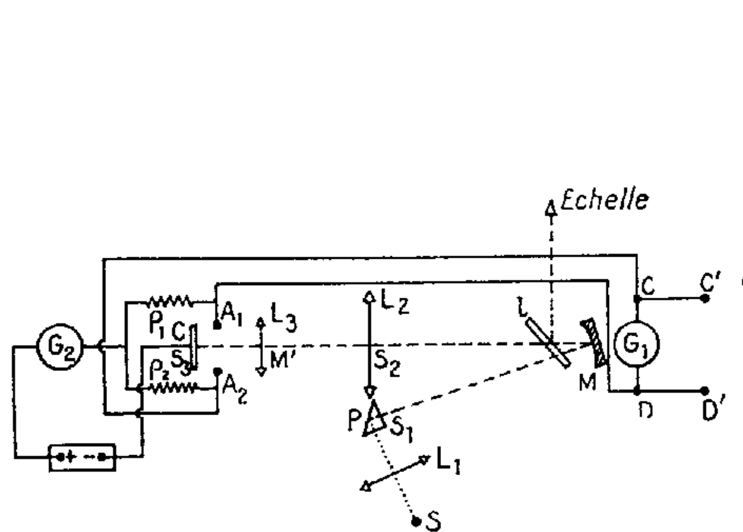


Fig. 1.

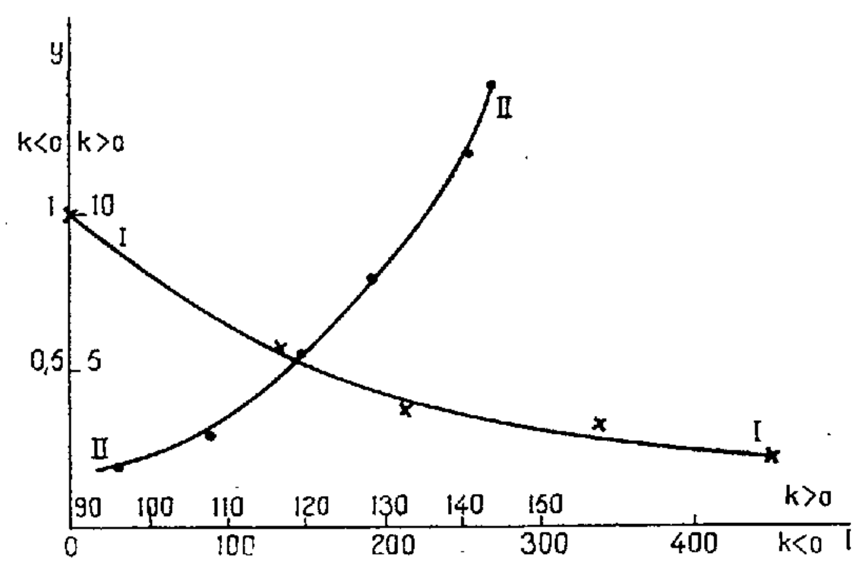


Fig. 2.

2. La cellule photoélectrique envoie vers G_1 un courant i_1; ce courant est, en première approximation, une fonction linéaire de l'abscisse x du spot sur la cathode, c'est-à-dire de l'angle de rotation θ de M.

$$i_1 = k(\theta - \theta_0). \tag{1}$$

En première approximation, *k est proportionnel au flux lumineux reçu par* S_3 donc au courant total i' mesuré par G_2; son signe dépend du sens des connexions.

Le courant i_1 se partage entre G_1 et C′D′; généralement ces deux résistances sont voisines et nous les supposerons fixes; en changeant la signification de k, nous garderons la même expression pour le courant i_1 envoyé dans G_1 par la cellule. Si i est le courant à mesurer, l'équation du mouvement du cadre s'écrit avec les symboles habituels

$$\mathrm{I}\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\Phi_0^2}{\mathrm{R}}\frac{d\theta}{dt} + \mathrm{C}\theta = \Phi_0(i + i_1). \tag{2}$$

La déviation permanente de G est

$$\theta = \frac{\Phi_0(i - k\theta_0)}{\mathrm{C} - k\Phi_0}. \tag{3}$$

Si nous prenons pour origine la position du spot pour $i = 0$, nous aurons

$$\Delta\theta = \frac{\Phi_0 i}{\mathrm{C} - k\Phi_0}. \tag{4}$$

Selon le sens du couplage, la sensibilité est diminuée si k est négatif, augmentée si k est positif; l'appareil devient instable et le spot sort de la cellule si $k\Phi_0 = C$.

Le montage a pour effet de diminuer en apparence la constante C; on augmente simultanément la période et l'amortissement.

Si $(C - k\Phi_0)$ est trop petit l'appareil sera sujet aux fluctuations lentes de l'intensité lumineuse de S; on peut l'éviter en stabilisant le courant total i', comme l'a indiqué M. A. Thulin ([2]).

On peut inversement utiliser le dispositif pour contrôler la constance d'une source. Pratiquement on peut utiliser ce montage pour multiplier par 10 la sensibilité du galvanomètre G_1.

3. Nous avons, dans ces conditions, effectué deux séries de mesures en couplage positif et couplage négatif, en faisant varier le flux lumineux c'est-à-dire i'; la formule (3) indique que $\Delta\theta/i$ est une fonction de k, donc de l'intensité i', qui a l'allure d'une hyperbole équilatère.

Les résultats (*fig.* 2) donnent une courbe de ce type, mais la vérification n'est pas quantitative, car d'une part la surface de la cathode n'a pas une sensibilité uniforme, et d'autre part nos hypothèses de linéarité ne sont qu'approchées.

Le tableau donne pour chaque valeur de i' le rapport y des déviations du spot quand la cellule est éclairée ou occultée.

$k < 0$.	$i'.10^9$ A......	450	340	216	135	0	–	Courbe I
	y............	0,225	0,320	0,390	0,580	1	–	
$k > 0$.	$i'.10^9$ A......	96	108	120	129	141	144	Courbe II
	y............	2	3	5,6	8	12	14	

Le montage convient aux méthodes de zéro; on peut réduire le flux qui frappe la cathode en introduisant entre $A_1 A_2$ et G_1 un système amplificateur.

En couplage négatif serré, tout déplacement de la cellule entraîne le spot S_3 et par suite impose la rotation de M; d'où la possibilité d'assurer un asservissement.

OPTIQUE. — *Détermination expérimentale des facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption de lames minces d'hémine.* Note (*) de M. **Renaud Rinaldi**, transmise par M. Jean Cabannes.

Poursuivant la mise au point d'un procédé optique nouveau destiné à l'étude des couches monomoléculaires ([1]), j'ai été amené à étudier, en fonction de la

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1210.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) P. Dubouloz et R. Rinaldi, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2506.

longueur d'onde, certaines propriétés optiques d'une série de douze lames absorbantes d'hémine dont les épaisseurs varient régulièrement de une à douze couches monomoléculaires.

Les expériences ont consisté à mesurer, en incidence normale, les facteurs de réflexion R de la lame dans l'air et R' de la lame dans le verre, ainsi que le facteur de transmission T, ce qui a permis de déduire les facteurs d'absorption A et A', définis respectivement lorsque la lumière vient du côté air ou du côté verre par les relations

$$A = 1 - R - T \quad \text{et} \quad A' = 1 - R' - T.$$

La méthode employée permet de comparer les flux lumineux réfléchis ou transmis par la lame aux flux réfléchis ou transmis par le support nu.

Les couches d'hémine formées à la surface de l'eau et vraisemblablement lacunaires, étaient déposées sur un support de verre de forme légèrement prismatique (3°) afin de permettre la séparation du faisceau utile de celui qui se réfléchit sur l'autre face du support.

L'appareillage utilisé, analogue à celui qu'à décrit P. Bousquet [2], se compose d'une source stabilisée (lampe à filament de tungstène) suivie d'un monochromateur double à optique de quartz et d'une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons.

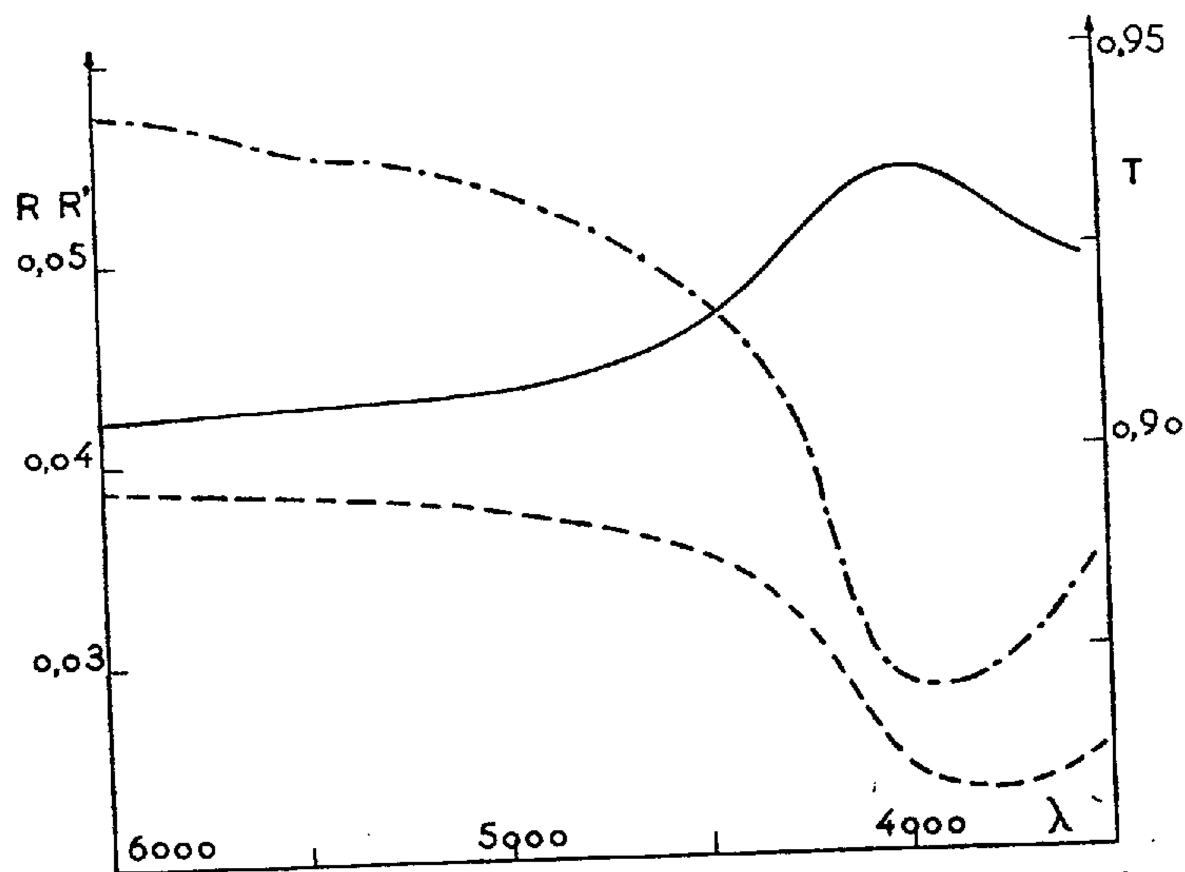


Fig. 1. — Variations de R, R' et T en fonction de la longueur d'onde pour une lame formée par 10 couches superposées.

——— R - - - - - R' -·-·-·- T.

Les résultats expérimentaux nous ont permis de tracer R, R' et T pour chacune des lames en fonction de la longueur d'onde. Les courbes obtenues

---

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1485.

étant semblables aux ordonnées près nous donnerons en exemple celles qui sont relatives à la lame constituée par une série de dix couches superposées (*fig.* 1).

Pour une longueur d'onde déterminée, soit $\lambda = 4\,000$ Å, les facteurs R, R′ et T tracés en fonction de l'épaisseur des lames permettent d'obtenir les courbes de la figure 2 qui présentent des oscillations ce qui tendrait à prouver que les couches sont lacunaires, comme les couches très minces obtenues par évaporation.

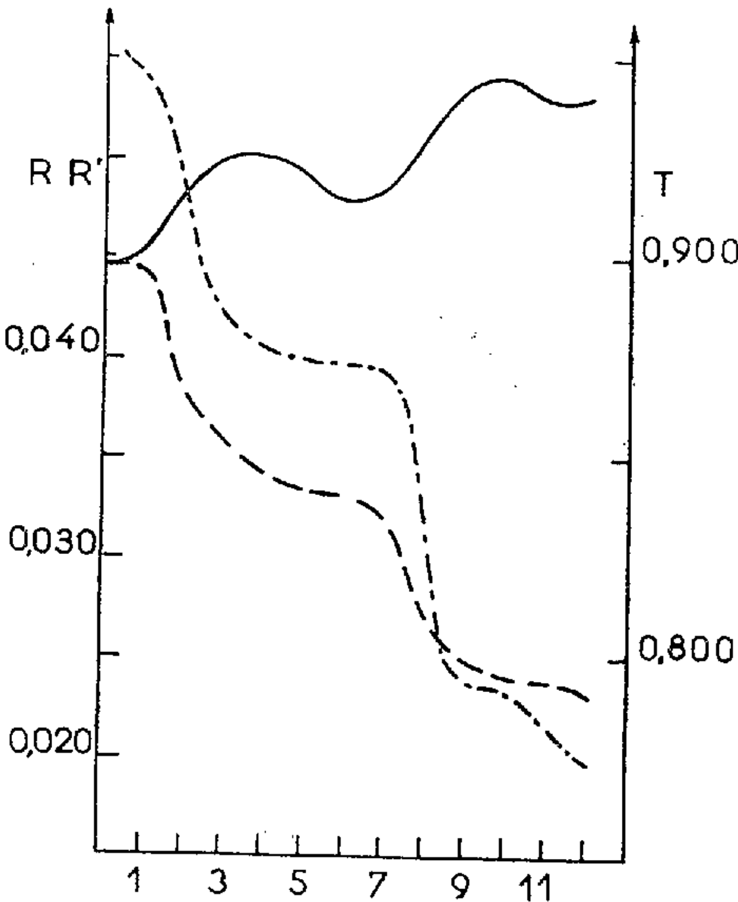


Fig. 2. — Variations de R, R′ et T en fonction du nombre de couches pour $\lambda = 4000$ Å.
——— R - - - - - R′ -·-·-·- T.

Les calculs de A et A′ établissent l'existence d'un maximum d'absorption pour une longueur d'onde qui, lorsque l'épaisseur croît, varie de 3 800 à 4 000 Å.

De plus la formule de H. Wolter :

$$n_0(1 - R' - T) = n_2(1 - R - T)$$

est vérifiée pour 4 000 Å au degré de précision des mesures, comme le montre le tableau ci-dessous :

Nombre de couches.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
n_0A′	0,008	0,029	0,046	0,050	0,055	0,055
n_2A	0,010	0,025	0,049	0,051	0,057	0,061
n_2A — n_0A′	0,002	—0,004	0,003	0,001	0,002	0,006

Nombre de couches.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
n_0A′	0,056	0,085	0,103	0,105	0,110	0,115
n_2A	0,060	0,093	0,113	0,113	0,123	0,129
n_2A — n_0A′	0,004	0,008	0,010	0,008	0,013	0,014

De ce fait il n'est pas possible de déterminer les indices et l'épaisseur de ces lames en utilisant uniquement les mesures de R, R′ et T, c'est-à-dire sans avoir mesuré les différences de phases par réflexion par exemple.

Nous nous proposons d'étudier des lames plus épaisses formées par la superposition de couches monomoléculaires moins lacunaires afin d'en déterminer l'épaisseur ainsi que les indices de réfraction et d'absorption.

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de raies d'absorption de* PbI_2 *aux très basses températures*. Note (*) de MM. **Serge Nikitine** et **Guy Perny**, transmise par M. Jean Cabannes.

On observe, avec des lames minces de PbI_2 aux très basses températures, une série de raies d'absorption. Il ne semble pas possible de classer ces raies dans une loi hydrogénoïde. Ce spectre est attribué à l'exciton.

Nous avons étudié le spectre d'absorption de PbI_2 en lames minces polycristallines. Aux températures élevées, l'absorption propre du cristal s'étend de l'ultraviolet au vert où elle se termine par un palier peu net. On peut distinguer, dans ce palier, une bande faible et large suivie d'un faible minimum d'absorption. Le maximum de cette bande se place à environ 4 945 Å et sa largeur est de l'ordre de 80 Å.

A la température de l'azote en ébulition, cette bande d'absorption devient très intense et sa largeur diminue considérablement, devenant de l'ordre de 40 Å. Cette bande se place encore à environ 4 945 Å. Le minimum d'absorption est fortement accentué; aucun palier d'absorption comparable à la bande n'est observable [*fig.* 1 (photographie compensée)].

Aux températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides (mesures effectuées au Laboratoire Aimé Cotton à Bellevue), la bande peut être considérée comme une raie. De plus, plusieurs raies et un palier d'absorption très nets apparaissent du côté des courtes longueurs d'onde. Nous avons mesuré les longueurs d'onde suivantes [*fig.* 2 (photographie compensée)] :

$$\lambda_1 = 4\,947 \pm 1\,\text{Å}, \quad \lambda_2 = 4\,896 \pm 1\,\text{Å}, \quad \lambda_3 = 4858 \pm 1\,\text{Å}, \quad \lambda_4 = 4845 \pm 1\,\text{Å}.$$

La figure 3 reproduit la courbe photométrique d'un cliché.

La première raie λ_1 ne subit pratiquement aucun déplacement avec la température. Le déplacement éventuel des autres raies n'a pu être mesuré.

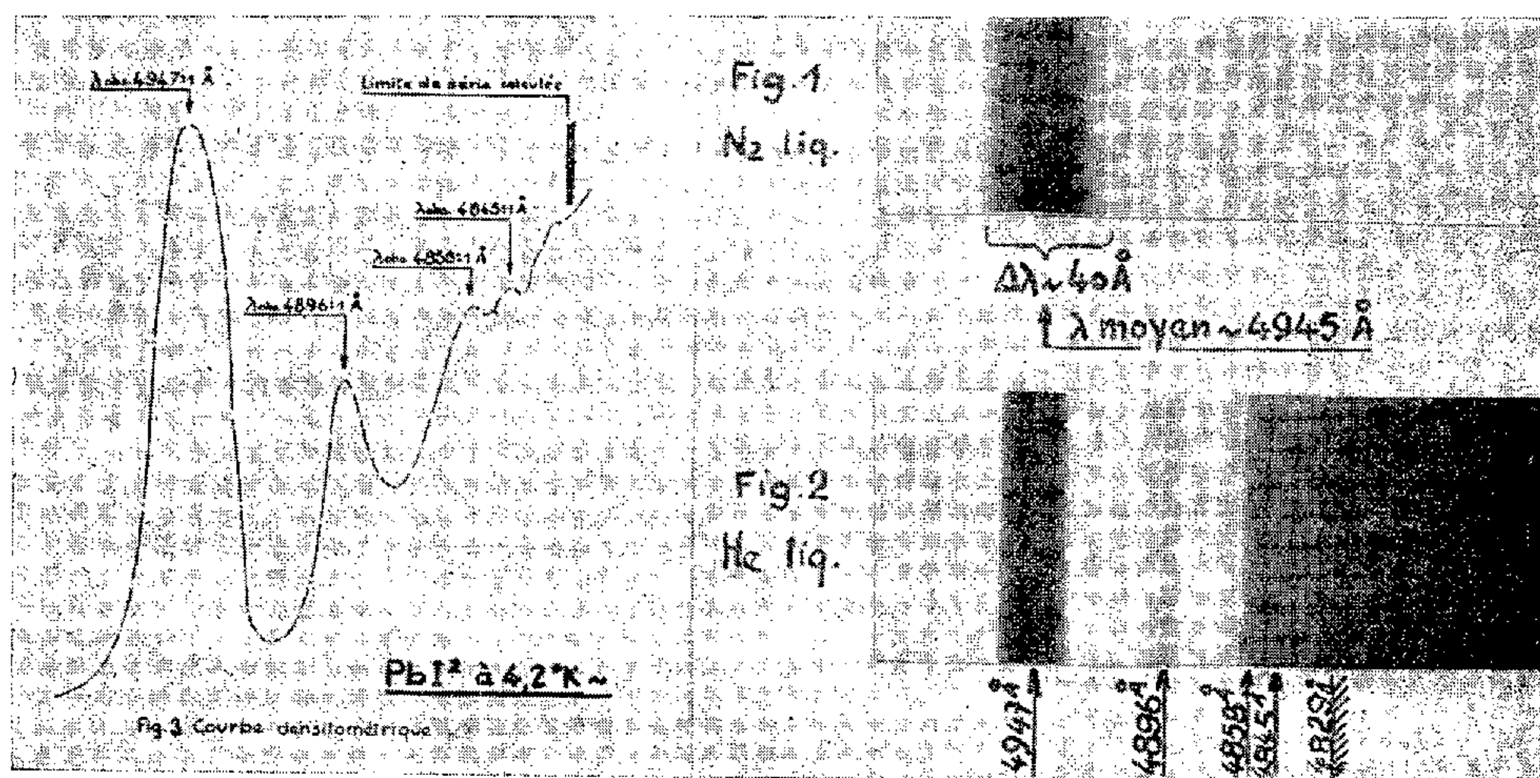
Nous avons tenté de représenter toutes ces raies par une formule hydrogénoïde, mais nous n'y sommes pas parvenus d'une façon satisfaisante. En admettant que λ_1 et λ_2 correspondent à $n = 2$ et $n = 3$, on trouve que les raies théoriques convergent beaucoup plus rapidement que les raies observées. On

(*) Séance du 20 décembre 1954.

obtient un bon accord avec l'expérience en identifiant λ_2 avec la raie $n = 2$ et λ_3 avec la raie $n = 3$. Dans ce cas, les raies suivantes et le palier concordent bien avec la formule. Par contre, la raie λ_1 est complètement aberrante, la raie théorique ayant une longueur d'onde nettement plus grande. La formule obtenue dans cette tentative est

$$\nu_n = 20\,711 - \frac{1144}{n^2}\ \text{cm}^{-1} \qquad (n = 2, 3, 4, \ldots).$$

La concordance de λ_4 avec la valeur théorique est meilleure qu'à 1 cm^{-1} près. ν_∞ correspond également assez bien à un accident de la courbe photométrique (*fig.* 3), de même que d'éventuelles raies λ_5 et λ_6.



Étant donné que l'intensité des raies est forte, nous croyons que cette série est due à l'exciton ([1]). Le fait que la première raie observée ne se laisse pas bien représenter, en même temps que les autres raies, par une formule hydrogénoïde, n'est pas étonnant. En effet, la théorie des spectres de l'exciton due à N. F. Mott ([2]) est très schématique. La constante de Rydberg de l'exciton $R' = (R\,\mu/\varepsilon_{\rm opt}^2 m)$ que l'on en déduit (μ, masse réduite; m, masse de l'électron; R, constante de Rydberg; $\varepsilon_{\rm opt}$, constante diélectrique) est calculée en supposant que $\varepsilon_{\rm opt} = \text{const.}$ Or, il est certain que $\varepsilon_{\rm opt}$ est variable au voisinage de la raie λ_1 et du palier d'absorption. Il n'est donc pas certain que l'on puisse utiliser l'approximation de Mott, et dans ce cas, les séries ne sont pas nécessairement

([1]) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, S 18; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67 et 1987; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 247; S. Nikitine, Mme L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1786. (*Voir* aussi les travaux de E. F. Gross et coll.)

([2]) N. F. Mott et R. W. Gurney *Electronic processes in ionic cristals* (Oxford).

hydrogénoïdes. Le fait que λ_1 est très intense s'accorde mal avec l'interprétation que nous lui donnons ($n=1$), car elle correspondrait à une transition entre deux états S. Interdite dans les spectres atomiques, elle devrait aussi l'être pour l'exciton. Par ailleurs, elle semble trop intense pour pouvoir être attribuée à d'autres causes. De ce fait, nous ne donnons la classification proposée ci-dessus, qu'à titre empirique.

Il y a lieu de noter que les propriétés spectrales de PbI_2 sont très différentes de celles des corps étudiés précédemmeut et notamment de Cu_2O et HgI_2.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouges de phosphites et d'hypophosphites métalliques, leur interprétation.* Note (*) de MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'étude d'une quinzaine d'hypophosphites métalliques et d'une demi-douzaine de phosphites métalliques en poudre, entre 300 et 3 700 cm^{-1}, permet : une interprétation des spectres, avec la considération des structures moléculaires, et la comparaison avec les spectres Raman de solutions. Relativement à ce dernier point, les spectres infrarouges apparaissent beaucoup plus complexes.

Nous avons étudié, au moyen de trois spectrographes Perkin-Elmer (modèles 21, 112 et 12 C), équipés avec des prismes en ClNa, CsBr et FLi, entre 300 et 3 700 cm^{-1} environ, à l'état de poudre (sèche ou humectée au moyen de vaseline ou d'hexachlorobutadiène), une quinzaine d'hypophosphites métalliques et une demi-douzaine de phosphites métalliques, préparés par Mlle S. Panchout. Bien que commencé dès 1951, ce travail dans la zone 650-1 600 cm^{-1} n'a pas été publié, afin de pouvoir l'étendre, avec une dispersion suffisante, aux régions 300-650 et 1 800-3 700 cm^{-1}, tout en augmentant la précision entre 650 et 1 800 cm^{-1}. Aussi, nos résultats ne font-ils pas double emploi avec ceux de D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe ([1]) sur 92 sels d'acides phosphoriques oxygénés (650-5 000 cm^{-1}, prisme de ClNa). Notons aussi que nous avons pu abandonner leur méthode comparative d'interprétation pour reprendre la théorie générale des vibrations moléculaires, telle qu'elle avait déjà été indiquée à propos des spectres de diffusion de ces substances, en particulier par J. P. Mathieu et J. Jacques ([2]).

Nous trouvons généralement pour l'état de poudre, surtout entre 700 et 1 200 cm^{-1}, un nombre de bandes notablement supérieur à celui des raies Raman, mesurées pour des solutions aqueuses. On peut en rechercher l'explication : 1° dans la présence d'impuretés, cette hypothèse étant à éliminer par suite de l'existence de dédoublements ou de détriplements analogues aux nôtres

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *J. Chem. Soc. London*, 1954, p. 493-504.

([2]) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 346.

dans le travail de Corbridge et Lowe; 2° par le couplage des molécules dans la maille cristalline, cette interprétation classique ne pouvant toutefois jouer dans tous les cas, car on devrait, trouver, en parcourant la série de ces sels métalliques, sensiblement la même séparation entre les composantes, ce qui n'est pas le cas; 3° dans l'existence de plusieurs formes moléculaires, où il faudra retenir uniquement celles qui ne contiennent ni le groupement OH, ni une « double » liaison $P=O$ (dont les maxima caractéristiques font défaut) et qui font apparaître les liaisons P—H se traduisant, respectivement pour les phosphites et pour les hypophosphites, par une ou deux bandes fortes entre 2300 et 2400 cm^{-1}; cette hypothèse se montre en accord avec les déterminations magnétiques; 4° pour les phosphites, un abaissement de la symétrie moléculaire, relativement aux hypothèses avancées par d'autres auteurs.

Hypophosphites. — Un modèle moléculaire à cinq masses vibrantes $\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$, avec la symétrie C_{2v}, possède, on le sait neuf vibrations simples, distinctes, dont huit doivent être actives dans l'absorption et dans l'effet Raman. Pour la commodité de l'analyse, nous pouvons considérer à part les groupements PO_2 et PH_2, qui possèdent chacun deux vibrations de valence (symétrique ν_1, antisymétrique ν_3) et une vibration de déformation (ν_2). Pour PO_2, on retrouve bien des bandes fortes, signalées par l'étude de la diffusion, dans les régions de 460 et de 1050 cm^{-1} (ν_2 et ν_1). Pour ν_3, nous proposerions, de choisir la région de 820 cm^{-1} (forte absorption et raie Raman faible dépolarisée), plutôt que la zone de 920 cm^{-1}; car, à la raie Raman intense et dépolarisée, ne correspondrait qu'une absorption faible et souvent inexistante. Pour PH_2, les deux maxima dans la région de 2300-2400 cm^{-1} s'identifient avec ν_1 et ν_3, alors que ν_2, se trouve, soit dans la région de 1080, soit dans celle de 1150 cm^{-1} (dans chacune s'observe une raie Raman dépolarisée et, tout ce que l'on peut dire, c'est qu'il s'agit, dans les deux cas, d'une vibration où les atomes d'hydrogène vibrent en occasionnant une déformation de la molécule). Les trois modes de vibrations restant, représentent des mouvements de toute la molécule, et l'on prévoit une vibration symétrique donnant une raie Raman polarisée et deux vibrations antisymétriques (raie Raman dépolarisée). La première a été placée par J. P. Mathieu et J. Jacques vers 590 cm^{-1} (solution) et elle correspond peut-être à notre bande d'absorption vers 610 cm^{-1} (poudre). Les deux dernières vibrations ont déjà été signalées (vers 920 cm^{-1}, très faiblement active en absorption, et vers 1150 ou 1080 cm^{-1}).

Phosphites. — La multiplication des bandes nous semble provenir surtout de l'existence d'une symétrie peu élevée (C_{2v}). (La séparation entre les maxima observés paraît un peu trop importante pour cadrer avec l'hypothèse du couplage). Elle conduirait à adopter une représentation dans laquelle deux seulement des atomes d'oxygène seraient équivalents $\begin{matrix}H \\ O\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$, et à abandonner

la symétrie C_{3v} (trois atomes d'oxygène équivalents) proposée par J. P. Mathieu et J. Jacques, qui cadrait bien avec leurs résultats. On aurait alors les schémas suivants (positions moyennes en cm^{-1}, variant dans une large proportion avec le métal) :

PO_4^{---}........	420 (double dégénérée)	560 (triple dégénérée)	939 (simple)	1050 (triple dégénérée)
PO_3H^{--}......	460 500	560 575 1120	990	1030 1050 2300
$PO_2H_2^{--}$.....	460 920	590 1080 1150	1150	820 2300 2400

En passant de PO_4 à PO_3H, une liaison P—O devient une liaison P—H, et, de nouveau de PO_3H à PO_2H_2, une liaison P—O se trouve remplacée par une liaison P—H, impliquant des déplacements corrélatifs; mais une suite de bandes des phosphites vers 610 cm^{-1} resterait inexpliquée.

Eau de cristallisation. — Un certain nombre de phosphites et d'hypophosphites possèdent de l'eau de cristallisation, dont les bandes d'absorption correspondantes se placent dans la région 3170 à 3400 cm^{-1} environ, avec des positions qui dépendent du degré de liaison de l'eau. Pour les sels anhydres, nous avons parfois mesuré des maxima dans la région de 3400 à 3500 cm^{-1} : il s'agit vraisemblablement d'eau adsorbée par les molécules au bout d'un temps variable après la préparation.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure des oxydes hydratés d'aluminium, thorium, cadmium et nickel.* Note (*) de Mlle **Christiane Ott**, transmise par M. Jean Cabannes.

Poursuivant notre travail sur les oxydes hydratés ([1]), ([2]), nous avons précipité différents sels d'aluminium, thorium, cadmium et nickel par des corps basiques, et les produits obtenus ont été étudiés par l'emploi conjugué de la thermobalance et de la spectrographie d'absorption infrarouge ([1]).

Ces recherches ont abouti aux résultats suivants :

1° *Aluminium* : Nous avons étudié la précipitation à partir de sulfate, de chlorure et de nitrate d'aluminium, par l'ammoniac gazeux, le nitrite de sodium, le succinate d'ammonium, l'hydrazine hydratée.

Les produits blancs obtenus ne donnent lieu, sur l'enregistrement thermogravimétrique, avant le palier final de l'oxyde, qu'à des points d'inflexion, indiquant peut-être l'existence de composés définis ou de points de transition entre deux modes d'association de l'eau.

Les corps préparés, chauffés au voisinage du point d'inflexion (100° à 150°),

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) C. Ott, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2224.

([2]) C. Ott, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1111.

produisent une bande d'absorption infra-rouge vers 3400/3460 cm^{-1} *attribuable à de l'eau.*

Dans le cas de la précipitation à partir du nitrate d'aluminium et d'hydrate d'hydrazine, on observe deux bandes d'absorption, l'une vers 3095, et l'autre vers 3305/3400 cm^{-1}.

2° *Thorium* : Les précipitations ont été effectuées à partir de nitrate de thorium principalement de sulfate et de chlorure de thorium, avec l'ammoniac gazeux, l'ammoniaque, la soude, l'aniline, le nitrite de sodium, l'eau oxygénée.

L'enregistrement thermogravimétrique présente un point d'inflexion aux environs de 150°. De plus on remarque parfois un palier à des températures plus élevées (600 à 800°).

On observe, sur les spectres d'absorption infra-rouges des corps chauffés au voisinage de ces températures, une forte bande dans la région de 3360 à 3430 cm^{-1}, *attribuable à de l'eau.*

L'aluminium et le thorium ne donnent donc lieu vraisemblablement qu'à des *oxydes hydratés,* sans groupements OH. Pour l'aluminium, un seul cas bien particulier diffère de ce résultat général, et l'interprétation du spectre obtenu reste encore obscure.

3° *Cadmium* : Les produits obtenus sont blancs. Les courbes de thermolyse présentent un palier au voisinage de 100°. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Mode opératoire.	Température de chauffage (°C).	Nombre d'ondes mesurées (cm^{-1}).	Interprétation probable.
Chlorure de cadmium et potasse	131	3 603	OH libres
Nitrate de cadmium et ammoniaque	116	3 600 3 442 (f)	OH libres Traces d'eau
Sulfate de cadmium et potasse	114	3 603 3 245–3 302 (tf)	OH libres Soit eau, soit OH liés, soit KOH adsorbée
Sulfate de cadmium et soude	138	3 603 3 243–3 309 (tf) 3 155 (tf)	OH libres Soit eau, soit OH liés, soit NaOH adsorbée
Iodure de cadmium et grand excès de KOH ([3])	20	3 600	OH libres

Des essais de précipitation à partir de sulfate de cadmium et d'ammoniaque ont donné des résultats variables suivant le mode opératoire, et ont présenté de grandes difficultés par suite de la redissolution facile du produit obtenu. Les spectres infra-rouges ont parfois l'allure des spectres d'absorption de l'eau, et indiqueraient parfois la présence de groupements OH pas très libres.

([3]) DE SCHULTEN, *Comptes rendus*, 101, 1885, p. 72.

4° *Nickel.* — L'étude des produits vert à vert jaune obtenus a conduit aux résultats suivants. Les températures de chauffage correspondent, sur les courbes de thermolyse, à des paliers plus ou moins horizontaux.

Mode opératoire.	Température de chauffage (°C).	Nombre d'ondes mesurées (cm^{-1}).	Interprétation probable.
Nitrate de nickel et NaOH, puis NH_4OH en excès à ébullition	122	3617	OH libres
Chlorure de nickel et NH_4OH en excès à ébullition	105	3626 3370 (tf)	OH libres Traces d'eau
Nitrate de nickel et NaOH	115	3630 3400	OH libres Eau
Chlorure de nickel et KOH	206	3638 3412	OH libres Eau
Sulfate de nickel et NaOH	207	3629 3403	OH libres Eau
Sulfate de nickel et mélange iodure-iodate de potassium	184	3580 3420	OH libres Eau
	371 (*)	3436	Eau

(*) Corps noir, point d'inflexion sur la courbe de thermolyse.

La dernière précipitation s'est toujours montrée très incomplète, et les deux bandes d'absorption sont très mal séparées, contrairement aux autres spectres.

L'hydroxyde anhydre n'est donc obtenu que par précipitation avec l'ammoniaque en excès à ébullition.

Remarques. — *a.* Les corps précipités retiennent plus ou moins les ions étrangers par adsorption ou formation de sels basiques.

b. La région de 3200-3400 cm^{-1} peut prêter à ambiguïté du point de vue de l'interprétation des spectres.

c. On n'a pas tenu compte des petites bandes qui apparaissent parfois dans le spectre.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la diffusion anisotrope des solutions aqueuses d'ions isotropes.* Note (*) de MM. **Auguste Rousset** et **Robert Lochet**, transmise par M. Jean Cabannes.

La mesure de l'intensité et de la dépolarisation de la lumière diffusée par les solutions de chlorure de magnésium révèle une augmentation de la diffusion anisotrope sensiblement proportionnelle à la concentration. L'hypothèse d'une déformation des molécules d'eau dans le champ électrostatique intense des cations Mg^{++} rend compte de la réfraction spécifique et de la diffusion anisotrope de ces solutions.

La dépolarisation partielle de la lumière diffusée par un mélange binaire

(*) Séance du 20 décembre 1954.

liquide doit être attribuée à l'anisotropie optique des molécules de l'un au moins des constituants. La mesure du facteur de dépolarisation ρ et de la constante de Lord Rayleigh N en lumière incidente naturelle permet de calculer la constante de Lord Rayleigh R_a correspondant à la seule diffusion dépolarisée due aux fluctuations d'orientation des molécules anisotropes : $[R_a = N\rho/(1+\rho)]$. Si le « solvant » est optiquement isotrope, R_a est lié simplement à l'anisotropie optique $\delta^2 = \Sigma(A-B)^2/2(\Sigma A)^2$ du « soluté » (A, B, C réfractivités principales). Si le solvant est faiblement anisotrope et si l'on peut admettre que son anisotropie optique moléculaire ne varie pas avec sa concentration c_0, la diffusion anisotrope due au soluté devient

$$R_a = \frac{N\rho}{1+\rho} - \frac{N_0\rho_0}{1+\rho_0} \cdot \frac{c_0}{d_0}.$$

(N_0, constante de Lord Rayleigh; ρ_0, facteur de dépolarisation et d_0, densité du solvant pur).

Cette méthode nous a permis de mesurer l'anisotropie des ions NO_3^-, CO_3^{--} en solution aqueuse et celle des molécules de benzène et de nitrobenzène en solution dans le tétrachlorure de carbone [1].

L'interprétation de la variation, avec la concentration, de la diffusion anisotrope des solutions aqueuses d'ions *isotropes* est plus délicate. Lorsque la concentration augmente, la diffusion cohérente due aux fluctuations de concentration commence par augmenter; si donc l'on admet que l'anisotropie moléculaire de l'eau reste constante, on doit prévoir une diminution du facteur de dépolarisation ρ à partir de la valeur ρ_0 obtenue pour l'eau pure. Or, C. W. Sweitzer [2] a montré que pour les solutions de $CaCl_2$, ρ augmente avec la concentration et par la suite Mlle G. Lelong [3] a trouvé que le facteur de dépolarisation restait sensiblement constant dans les solutions de NaCl et de SO_4Na_2 de concentrations croissantes.

A partir de leurs mesures de ρ et des valeurs (expérimentale ou théorique) de la constante de Lord Rayleigh, ces auteurs avaient calculé l'augmentation de la diffusion anisotrope quand on passe de l'eau pure aux solutions étudiées et Mlle Lelong en avait déduit l'anisotropie des ions hydratés.

Nous avons effectué des mesures de polarisation et d'intensité de la lumière diffusée sur des solutions de $MgCl_2$ où les cations Mg^{++}, petits et fortement chargés, sont certainement hydratés. Pour des concentrations inférieures à 0,20 l'excès de la diffusion anisotrope de la solution sur celle de l'eau pure augmente proportionnellement à la concentration en $MgCl_2$:

$$\frac{N\rho}{1+\rho} - \frac{N_0\rho_0}{1+\rho_0} = 0,34.10^{-6}\,c.$$

(1) A. ROUSSET et R. LOCHET, *J. Phys.*, 13, 1952, p. 289.
(2) *J. Phys. Chem.*, 31, 1927, p. 1150.
(3) *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1943.

Dans cet intervalle de concentration la réfraction spécifique de la solution reste sensiblement égale à celle de l'eau pure.

C'est à l'augmentation de l'anisotropie optique des molécules d'eau fixées sur les cations Mg^{++} *qu'il faut attribuer l'augmentation de la diffusion anisotrope quand on passe de l'eau pure aux solutions de* $MgCl_2$.

En effet, le calcul de la réfraction ionique de Mg^{++} à partir de la réfraction spécifique de la solution, de la réfraction moléculaire de l'eau pure et de la réfraction ionique de Cl^- conduit à une valeur négative (4) : on doit en conclure que sous l'action du champ créé par les cations Mg^{++}, la réfraction des molécules d'eau liées à ces cations a diminué : ces cations ajoutent leur force attractive à celle des noyaux positifs des atomes des molécules d'eau et rendent ces molécules plus rigides : leur réfractivité a diminué. L'effet des anions serait inverse mais dans les solutions de $MgCl_2$ l'effet des cations Mg^{++} l'emporte nettement sur celui des anions Cl^- plus gros et moins chargés. Comme grâce à leur doublet permanent les molécules d'eau liées s'orientent dans le champ du cation, leurs réfractivités principales seront inégalement modifiées et ainsi leur anisotropie optique moléculaire pourra différer fortement de celle de l'eau libre.

Soient A_0, B_0, C_0 les réfractivités principales des molécules d'eau libres et A, B, C celles des six molécules d'eau que l'on peut supposer fixées dans l'entourage immédiat d'un cation Mg^{++}. Les mesures d'indice (pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$), et de densité conduisent à $\Sigma A_0 = 4{,}38.10^{-24}$ cm³ et $\Sigma A = 3{,}48.10^{-24}$ cm³. Les mesures de l'intensité et de la polarisation de la lumière diffusée conduisent à $\Sigma(A_0 - B_0)^2 = 0{,}18.10^{-48}$ et $\Sigma(A - B)^2 = 1{,}11.10^{-48}$; d'où enfin les anisotropies optiques moléculaires $\delta_0^2 = 4{,}7.10^{-3}$ pour l'eau libre et $\delta^2 = 45.10^{-3}$ pour l'eau liée. Dans le cas des molécules d'eau où ΣA_0 est particulièrement faible, on pouvait prévoir qu'une légère diminution de l'une des réfractivités se traduirait par une augmentation rapide de l'anisotropie optique δ^2.

Les mesures d'indice et de polarisation ne permettent pas de calculer séparément les trois réfractivités principales dans le cas où elles sont inégales. Faisons donc l'hypothèse, *a priori* arbitraire (5), de l'égalité des réfractivités A_0 et B_0 (ou A et B) mesurées dans le plan des liaisons OH. On calcule alors : $A_0 = B_0 = 1.36.10^{-24}$ cm³ tandis que $A = B = 0{,}90.10^{-24}$ cm³. Au contraire la réfractivité mesurée perpendiculairement au plan des liaisons n'a pas changé, $C_0 = C = 1{,}67.10^{-24}$ cm³; effectivement si la molécule d'eau se fixe par le pôle négatif de l'atome d'oxygène et si le champ du cation est dirigé suivant la bissectrice aiguë des liaisons OH, le déplacement des électrons normalement

(4) R. Fajans, *Z. Électrochemie*, 34, 1928, p. 502.

(5) Le caractère ionique très accentué des liaisons OH serait en faveur d'une réfractivité dépendant peu de l'orientation des traits de valence; ce caractère ionique serait encore accentué dans les molécules d'eau liées, les électrons de valence devenant plus fortement liés à l'oxygène.

au plan de la molécule n'est pas modifié par le champ du cation couché dans ce plan.

En résumé, l'hypothèse d'une déformation des molécules d'eau liées aux cations Mg^{++} expliquerait à la fois la réfraction spécifique des solutions et l'augmentation, avec la concentration, de l'intensité de la diffusion anisotrope.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Les formateurs des verres.*

Note (*) de Mme **Aniuta Winter**, transmise par M. Jean Cabannes.

La tendance à la vitrification qui caractérise certains corps simples ou composés est conditionnée par leur aptitude à former des liaisons conduisant à la création d'un réseau irrégulier. Cette aptitude dépend de la configuration de la couche électronique extérieure. Il faut donc s'attendre à trouver une variation périodique de la capacité de vitrification en fonction du numéro atomique.

Ceci est immédiatement confirmé par la liste des verres simples, c'est-à-dire des éléments capables de former par eux-mêmes le réseau vitreux. Ce sont O (1), S, Se et Te (2), c'est-à-dire tous les éléments du groupe VI du tableau périodique à l'exception du polonium sur lequel les données manquent. Leur couche électronique extérieure est s^2p^4.

Lorsque l'on examine le réseau vitreux complexe, on constate que : *a*. la plupart des verres connus contiennent un ou plusieurs éléments du groupe VI; *b*. les éléments du groupe V (N, P, As, Sb, Bi, couche électronique extérieure s^2p^3), les éléments du groupe IV (C, Si, Ge, Sn, Pb, couche électronique extérieure s^2p^2), les éléments du groupe III (B, Al, Ga, In, Tl, couche électronique extérieure s^2p) forment des verres binaires avec le groupe VI; *c*. il existe des verres complexes formés uniquement par des éléments du groupe VI [par exemple SO_3 (3), Se-S (4) en toutes proportions] qui semblent être les seuls à pouvoir former le réseau vitreux sans apport d'éléments d'autres groupes; *d*. les rares verres qui ne contiennent pas d'éléments du groupe VI, contiennent un ou plusieurs éléments du groupe VII (F, Cl, Br, I, couche électronique extérieure s^2p^5). Il existe plusieurs réseaux binaires formés par les éléments du groupe VII avec les éléments des groupes V, IV, III ainsi qu'avec les éléments de

(1) W. Wahl, *Z. Phys. Chem.*, 84, 1913, p. 112-122.

(2) G. W. Morey, *Properties of Glass*, 1939, p. 74.

(3) M. Gerding, *Naturwissensehaften*, 25, 1937, p. 251.

(4) H. E. Merwin et E. S. Larsen, *Amer. J. Sc.*, 34, 1912, p. 42.

transition; on connaît également une combinaison VII-II (BeF_2); *e.* on ne connaît aucun réseau vitreux contenant les éléments du groupe I.

En bref, on peut, du point de vue électronique, distinguer deux sortes de réseaux : *a.* les réseaux dont tous les atomes constituants contiennent quatre électrons *p*. Ces atomes peuvent d'ailleurs être les atomes d'un élément ou d'éléments différents; *b.* les réseaux formés par des atomes n'ayant pas tous quatre électrons *p* extérieurs. Dans ce cas, ce réseau ne peut pas contenir les atomes ayant tous le même nombre d'électrons *p* extérieurs; au moins deux couches extérieures différentes seront présentes; au moins l'une d'elles devra contenir quatre électrons *p* ou davantage; toutes devraient contenir au moins un électron *p* ([5]).

Ainsi les atomes contenant quatre électrons *p*, jouent un rôle privilégié dans la formation du réseau vitreux. Il semble que ce réseau se forme le plus aisément quand il y a quatre électrons *p* extérieurs par atome. En ajoutant des atomes d'une autre espèce, on change cette proportion privilégiée et le verre se forme d'autant plus difficilement que l'écart introduit est plus grand.

Ces règles ont été déduites de l'examen statistique des verres existants. Les données disponibles pour un tel examen sont nécessairement très fragmentaires et les conclusions auxquelles on arrive doivent être étayées par une confirmation expérimentale.

Pour obtenir cette vérification, on a déduit des lois qui régissent les liaisons *p*, un certain nombre de combinaisons vitrifiables et l'on a essayé effectivement de préparer les verres correspondants.

Parmi les verres intéressants, certaines fabrications n'ont pas pu avoir lieu par manque de matière première ou insuffisance des installations disponibles. Mais dans tous les cas sans exception où la préparation a pu être tentée, elle a été couronnée de succès.

Le tableau énumère les verres binaires existants composés des éléments des groupes VI-V, VI-IV et VI-III; les verres soulignés ont été préparés à titre de vérification des règles citées plus haut.

Il n'est pas sans intérêt de mentionner que l'on a tenté de former quelques verres dont l'existence était interdite par les lois de la liaison *p* et que toutes ces tentatives se sont soldées par des échecs.

([5]) Les atomes des groupes de transition ou même ceux du groupe II qui ne possèdent pas d'électron *p* extérieur à l'état fondamental entrent dans le réseau vitreux à l'état excité, donc se comportant comme s'ils possédaient un ou plusieurs électrons *p*. Par ailleurs l'atome d'hydrogène peut entrer dans la composition du verre, son unique électron présentant un comportement tout à fait spécial.

B_2O_3	Al_2O_3 (6)	In_2O_3	Tl_2O_3	$CaCO_3$ (7)	SiO_2	GeO_2 (9)
B_2S_3	Ga_2S_3	In_2S_3	Tl_2S_3	CS_2 (8)		GeS_2 (10)
			Tl_2Se	$CSSe$		
			Tl_2Te			
SnO	PbO	$NaNO_3$ (11)	P_2O_5	As_2O_5 (12)	Sb_2O_3	Bi_2O_3
SnS		N_2S_5	P_2S_5	As_2S_5	Sb_2S_3	Bi_2S_3
$SnSe$				As_2Se_5 (12)	Sb_2Se_3	Bi_2Se
$SnTe$					Sb_2Te	Bi_2Te

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Nouvelles preuves expérimentales sur l'existence de sous-structures instantanées dans les noyaux légers de l'émulsion photographique vis-à-vis des nucléons énergiques.* Note (*) de MM. **Pierre Cüer**, **Jean Combe**, et **Adham Samman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La diffusion des protons de 340 MeV dans les noyaux légers transparents de l'émulsion indique une fraction importante de diffusion élastique *p*-sous-structure. Des chocs primaires *p*-α sont identifiés en détail dans plusieurs cas pour ^{12}C. On montre numériquement que les résultats de Strauch et Titus à 93 MeV sont dus, non pas à des états excités de ^{12}C, mais à des sous-structures qu'on peut déceler quantitativement par ce moyen.

Nous avons dans des études précédentes ([1]), ([2]) montré la nécessité, pour expliquer certaines interactions dans les noyaux légers (C, N, O) de l'émulsion photographique, de supposer l'existence de sous-structures instantanées (^2H, ^3He ou ^3H, ^4He, etc.) à l'intérieur de ces noyaux. Le passage d'un proton incident se fait alors à la fois par diffusion élastique sur ces sous-structures et par diffusion inélastique (chocs sur les nucléons qui les composent). Nous allons analyser deux nouveaux groupes de résultats expérimentaux qui apportent d'autres preuves à l'existence de ces sous-structures.

(6) L. Hiesinger et H. Konig, *Heraus-Festschrift*, **82**, 1951, p. 411.

(7) A. G. Smekal, *J. Soc. Glass Tech.*, **167**, 1951, p. 411.

(8) P. W. Bridgman, *Sigma Xi lecture on high pressure research to the Carnegie Institute of Technology*, Chapter 1942.

(9) L. M. Dennis et A. W. Laubengayer, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1510.

(10) Kuan-Han-Sun, *The Glass Industry*, novembre 1946, p. 555.

(11) G. Tammann, *The States of Aggregation*, van Nostrand, New-York.

(12) J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Longmans, Green, London.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) P. Cüer et J. Combe, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 82 et **239**, 1954, p. 351; P. Cüer, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 906.

(2) J. Combe et P. Cüer, *International Conference on Nuclear Physics*, Glasgow, 1954.

1. *Étude phénoménologique de la relation énergie-angle dans la diffusion inélastique des protons par les noyaux légers de l'émulsion qui est très différente de celle des lourds.* — Sa correspondance avec la diffusion *p*-sous-structure (*fig.* 1). Sur 40 étoiles produites dans des noyaux légers par des protons de 340 MeV et ayant par exemple des protons sortant avec $Ep' > 220$ MeV, il y en a 20 au moins où la relation angle-énergie correspond à des chocs proton-sous-structures (calculés dans le cas relativiste), principalement $p - \alpha$. Ces

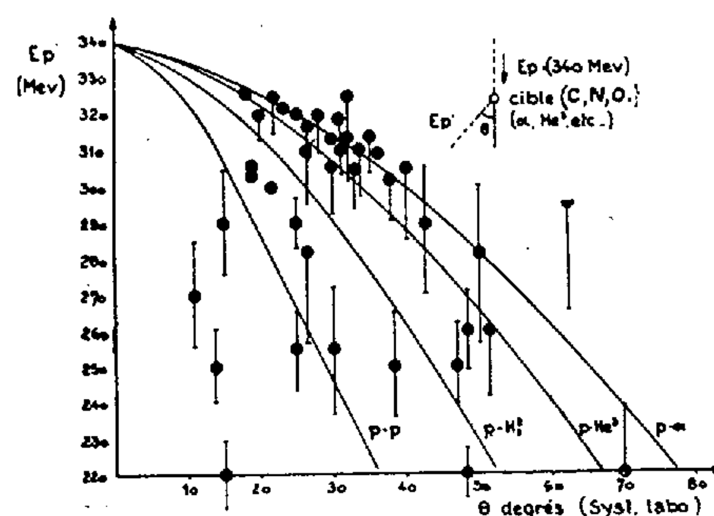


Fig. 1.

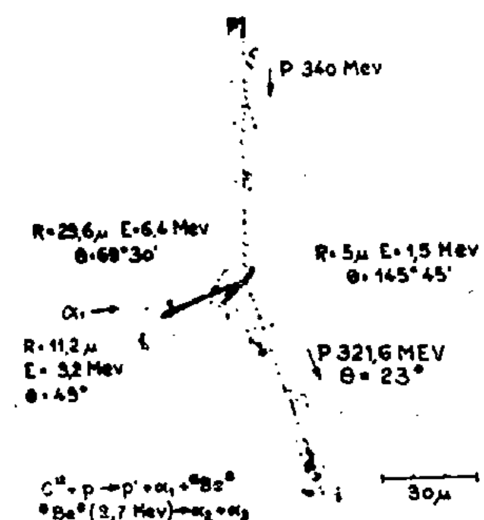


Fig. 2.

protons sont groupés entre 18° et 40° environ. Dans ce domaine angulaire, la diffusion élastique qui a lieu surtout aux faibles angles (0 — 40°) est importante. Le domaine (0 — 18°) doit aussi donner une diffusion intense; mais le faible transfert d'énergie (8 MeV à 18° pour $p - \alpha$) ne donne pas d'étoile nettement visible. D'autre part, huit étoiles analysables quantitativement en détail ont été reconnues (quantité de mouvement et énergie) comme provenant de décompositions de ^{12}C en 3α (*fig.* 2). Pour cinq de ces étoiles l'énergie Ep' et l'angle du proton sortant correspondent à ceux calculés pour un choc $p - \alpha$ relativiste (tableau I). Les légers écarts peuvent s'expliquer en admettant pour l'α touchée un léger mouvement ($E\alpha \sim 1$ MeV). Les trois autres étoiles où l'énergie laissée est plus grande ($E \sim 40$ MeV) correspondent soit à des chocs multiples sur des sous-structures, soit à des chocs nucléon-nucléon.

TABLEAU I.

$E_{inc} - Ep'$ (MeV)...........	26	18	20	26	29	34	36	41
θ° calculé ($p - \alpha$)..........	31	25	26	31	33	36	37	39
θ° mesuré	32	23	25	30	36	19	19	21

2. *Résultats de K. Strauch et W. F. Titus* (³). — Ces auteurs donnent la distribution de l'énergie Ep' des protons sortant à 40° du carbone bombardé

(³) *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 854.

par les protons de 93 MeV. Ils obtiennent cinq pics dont trois sont interprétés comme provenant des états excités de ^{12}C que nous pensons *a priori* très improbables et qui correspondent très mal aux valeurs expérimentales. Le premier pic ($Ep' = 80$ MeV dans le système du centre de gravité) correspond à la diffusion élastique des protons par ^{12}C. Nous avons trouvé par contre que l'emplacement des trois pics suivants s'explique quantitativement par une diffusion des protons par des sous-structures. Le dernier pic ($Ep' = 45$ MeV, C. M.) serait dû à la diffusion de protons par des protons (Tableau II). La méthode de Monte-Carlo montre qu'à 340 MeV, des chocs « proton-proton lié » uniques donnent, pour un angle déterminé (40° par exemple), une distribution des énergies assez plate dont le maximum se situe approximativement à l'énergie du proton diffusé à l'angle considéré (45 MeV pour 40°). La remontée aux énergies inférieures à 45 MeV est due à la contribution des chocs « nucléon-nucléon » multiples.

Tableau II.

CM *relativiste en* MeV.

		p-noyau.	$p-\alpha$.	$p-{}^3He$.	$p-{}^2H_1$.	$p-p$.
^{12}C.	Ep' calculé	81	75	72	65	45
	Ep' expérimental	80	75	70	61	45
^{32}S.	Ep' calculé	86	78,5	–	–	47
	Ep' expérimental	85	79	–	–	45

L'explication par un pic de deutons de « pick-up » paraît en contradiction avec les résultats de J. Hadley et H. York ([4]) qui ne trouvent pas de pic à 45°. L'importance des pics peut donner une mesure de la contribution des différentes sortes de sous-structures à la diffusion (à condition de soustraire le continuum dû à la diffusion inélastique $p-p$) et par suite une mesure de leur probabilité d'existence. Il n'y a pas de pic correspondant à la diffusion par ^8Be (α pratiquement libres). L'accroissement de hauteur des deux premiers pics lorsqu'on passe de 40° à 30° est compatible avec la variation angulaire de la section efficace différentielle de la diffusion élastique. Si des niveaux étaient excités dans ^{12}C lors de cette réaction, ils devraient l'être lors de la réaction similaire $^{12}C\,(p, n)$ ([5]) faite avec des protons incidents de 95 MeV. Dans cette réaction n'apparaît que le continuum dû à la diffusion inélastique $p-n$. Remarquons enfin que pour le ^{32}S qui est vraisemblablement un noyau à sous-structures α instantanées plus floues, apparaissent seulement les pics provenant de la diffusion élastique $p-S$ et de la diffusion p-α ; ce dernier étant d'ailleurs très atténué (aussi par le nombre de chocs plus élevé).

([4]) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 345.

([5]) J. A. Hofmann et K. Strauch, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 449.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité de la glycérine vitreuse dans le domaine de transformation.* Note (*) de Mlle **Micheline Prod'homme**, transmise par M. Jean Cabannes.

La variation de la viscosité de la glycérine vitreuse en fonction de la température entre — 70 et — 115°C est étudiée à l'aide du dilatomètre différentiel Chevenard en comprimant une baguette de glycérine et en mesurant sa déformation en fonction du temps à température constante ([1]).

La glycérine introduite à chaud dans un tube de silice, puis portée à basse température au moyen d'air liquide est ensuite placée dans une chambre froide que l'on maintient à température constante, et qui remplace ici le four du dilatomètre Chevenard. La déformation de la baguette de glycérine sous l'action d'un poids transmis par un ressort, est enregistrée sur la plaque photographique qui se déplace à vitesse constante. La viscosité en poises est

$$\eta = \frac{Plg}{3S\frac{dl}{dt}},$$

P, masse en grammes de la charge appliquée;

l, longueur en centimètres de la baguette de glycérine;

S, section en centimètres carrés;

dl/dt, vitesse d'allongement de la baguette en centimètres par seconde.

Les mesures ont été faites de — 70 à — 115°; elles conduisent à des valeurs de la viscosité comprises entre 10^{11} et 10^{15} poises ([2]). Les résultats sont notés sur la figure ci-contre, ainsi que les valeurs de + 30 à 0° données par Ley et Kirchner ([3]) et celles de 0 à — 42° par Tammann et Hesse ([4]).

La courbe présente bien l'allure générale de la courbe complète de la variation du verre en fonction de la température ([5]). En particulier, la valeur de la viscosité de l'ordre de 10^{13} poises que l'on rattache en général au phénomène de transformation du verre, correspond sur cette courbe à la température de — 90° C; et c'est aux environs de cette température que se manifeste le début, en température croissante, d'une variation rapide des propriétés physiques de la glycérine vitreuse étudiées par des méthodes dynamiques : indice

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) Une méthode analogue a été employée par Gérard et Troussart dans le même intervalle de viscosité, pour des verres dont le domaine de transformation a lieu à haute température (environ 500°C). *Rev. Univ. Mines*, 9e série. 7, 1951, p. 393.

([2]) La dispersion des résultats est due aux erreurs introduites par la présence d'eau dans la glycérine, et aux variations de la température.

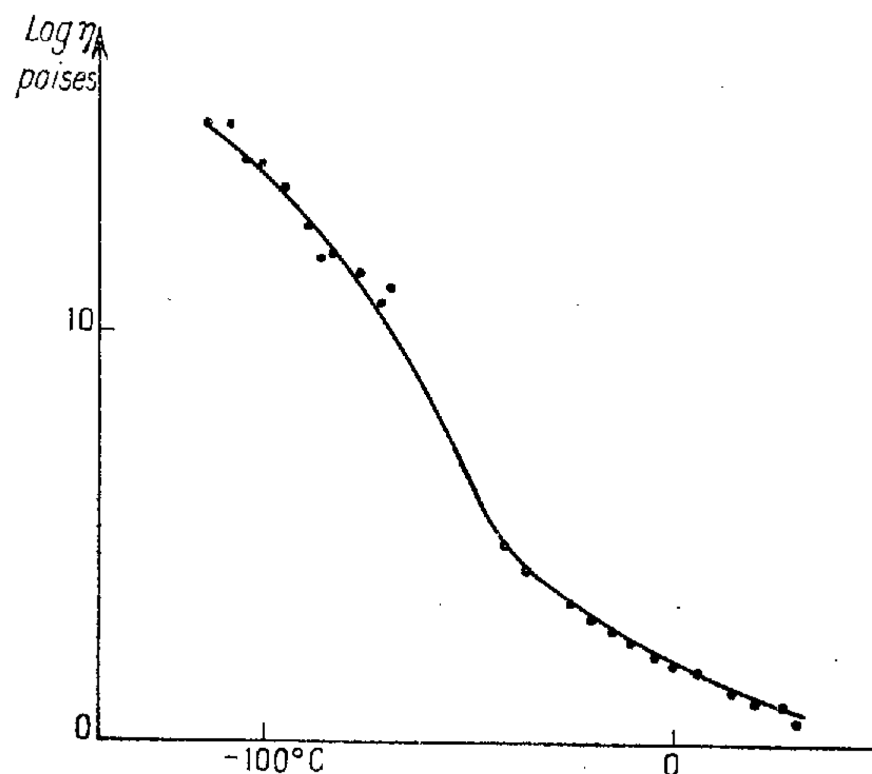
([3]) *Handbook of Chem. and Phys.*, 35e ed., 1953-1954, p. 1997.

([4]) *Ibid.*

([5]) Mme Winter, *Verres et Réfract.*, n° 4, juillet-août 1953, p. 221.

de réfraction — 80° (6), chaleur spécifique — 87° (7), constante diélectrique — 90° (8).

Il se peut donc que les valeurs de la viscosité des verres soient tout à fait caractéristiques de l'état du verre puisqu'on retrouve les mêmes valeurs de la viscosité quelle que soit la température du domaine de transformation.



L'installation employée ne permet pas de mesurer des viscosités supérieures à 10^{15}, car on ne peut pas appliquer une grande force, et les essais devraient être effectués pendant des temps très longs. Il serait pourtant intéressant de connaître les valeurs de la viscosité de la glycérine dans les régions inexplorées en particulier au-delà de 10^{15} poises, pour avoir ainsi la courbe complète de la variation de la viscosité de la glycérine vitreuse en fonction de la température.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des réactions dans l'état solide à hautes températures, du système* $TiO_2—Cr_2O_3—Al_2O_3$. Note (*) de Mlle **Michelle Hamelin**, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir étudié les mélanges binaires $TiO_2—Cr_2O_3$, $TiO_2—Al_2O_3$, nous avons été amenés à considérer le système constitué par les trois oxydes.

Des mélanges d'alumine, de sesquioxyde de chrome et d'oxyde de titane ont été traités de 10 mn à 3 h entre 1 400 et 1 600°. Ils ont été analysés à l'aide de

(6) M. Chevalier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1650.

(7) Fleeming et Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, 61, 1897, p. 324.

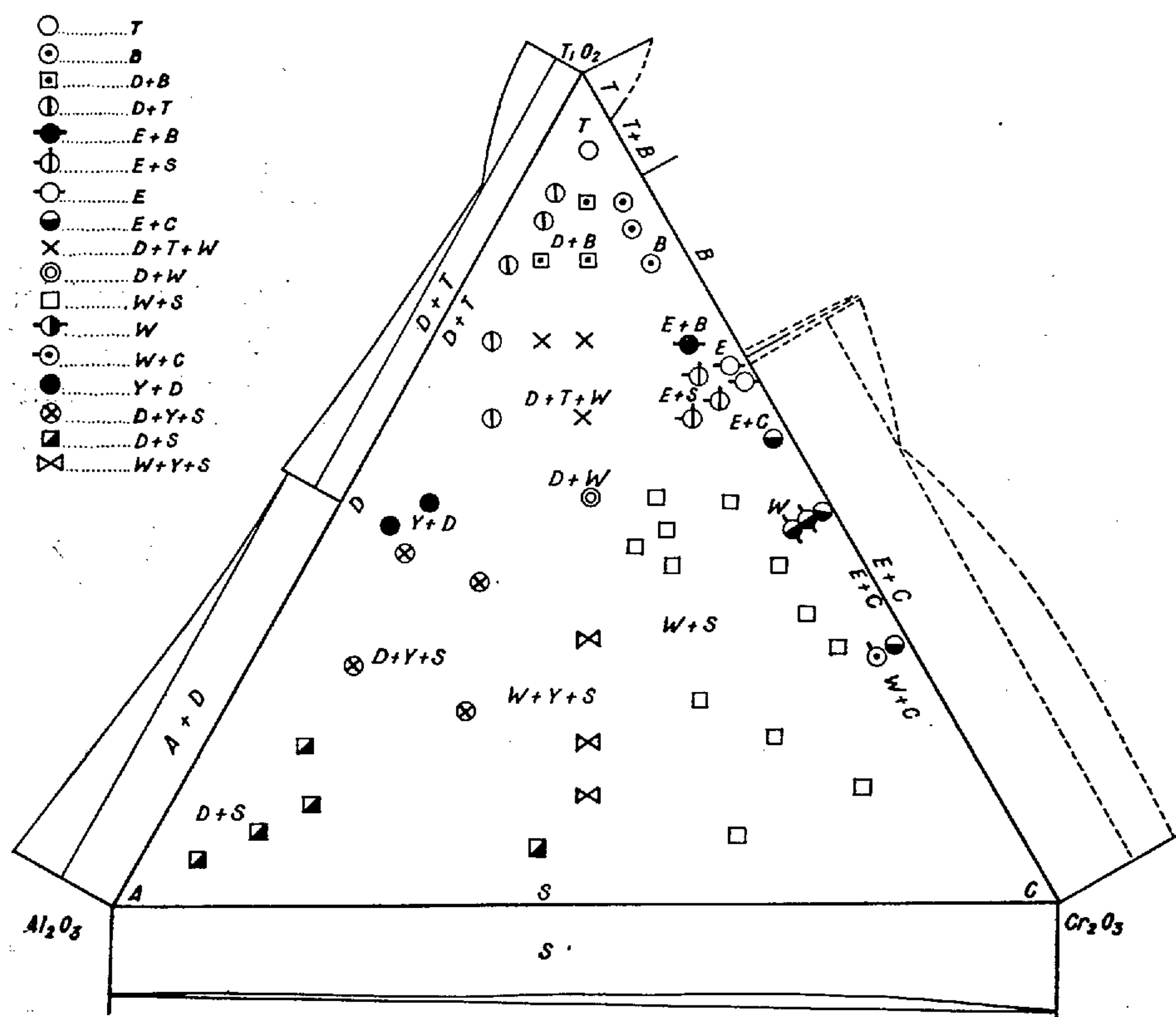
(8) Gibson et Giauque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 93; F. Simon, *Ann. Phys.*, 68, 1922, p. 260.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

diagrammes de diffraction de rayons X en utilisant la radiation K_α du cuivre et un montage Seeman-Bohlin par transmission avec monochromateur. Quelques produits ont été soumis à des observations au microscope polarisant.

Lorsque les mélanges ternaires possèdent une teneur en oxyde de chrome supérieure à 60 % environ, ils réagissent en 10 mn à 1 400°. Des cuissons de 3 h à 1 600° et des expériences de trempes ne modifient pas les produits des réactions. Il n'en est pas de même en général lorsque les teneurs sont inférieures à 60 %.

Nous donnons les résultats obtenus après 3 h de cuisson à 1 600° par une représentation triangulaire classique en considérant les pourcentages moléculaires. Les résultats relatifs aux systèmes binaires sont indiqués sur les côtés de ce triangle équilatéral.



Nos expériences nous permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

1° aucun composé défini ternaire ne paraît être formé ;

2° le rutile se manifeste seul jusqu'à un taux de 5 % en alumine et 8 % en oxyde de chrome. Dans les mélanges ternaires, l'oxyde de chrome reste dissi-

mulé pour des teneurs inférieures à 10 % environ et pour des quantités d'alumine pouvant atteindre jusqu'à 40 % environ;

3° les solutions solides du type $B(TiO_2-Cr_2O_3)$ se retrouvent dans le système ternaire;

4° une phase Y est décelée qui serait vraisemblablement une solution solide ternaire;

5° l'importance du domaine des solutions solides $S(Al_2O_3-Cr_2O_3)$ prouve une réelle et très grande affinité entre les sesquioxides de chrome et d'aluminium;

6° le composé $D(1\,TiO_2 . 1\,Cr_2O_3)$ est identifié quelles que soient les teneurs en oxyde de titane et en oxyde de chrome lorsque l'alumine dépasse 60 % environ, mais également pour de plus faibles teneurs en alumine si l'oxyde de chrome ne dépasse pas 10 à 30 % ;

7° le composé $E(2\,TiO_2 . 1\,Cr_2O_3)$ existe avec certainement un peu d'alumine en solution solide mais dans un domaine très limité;

8° en ajoutant au mélange équimoléculaire $1\,TiO_2 - 1\,Cr_2O_3$ une faible quantité d'alumine (1 à 4 %) nous obtenons une phase nouvelle dite W que retrouvons associée à d'autres phases dans plusieurs régions du diagramme ternaire, ce qui lui confère un domaine d'existence très important. Pour des teneurs en alumine inférieures à 1 % nous observons, comme dans le cas d'un mélange sans alumine, les deux phases : oxyde de chrome et composé $2\,TiO_2 . 1\,Cr_2O_3$(C+E).

L'apparition de la phase W dépend en outre de la température et de la durée de frittage des mélanges.

Cette phase W a été identifiée dans des produits fondus au four solaire, appartenant au système $TiO_2 - Cr_2O_3$. Elle y était associée à d'autres phases. Nous n'avons pu jusqu'ici l'isoler dans le système binaire. Il est possible que cette phase W représente l'association moléculaire $1\,TiO_2 . 1\,Cr_2O_3$ catalysée par la présence d'alumine, mais elle pourrait également ne constituer qu'une solution solide ternaire limitée. Des observations au microscope polarisant de la phase W révèlent des cristaux ayant l'aspect du rutile et rappelant les solutions solides (B) caractérisées par des grains de dimensions d'autant plus petites que la teneur en oxyde de chrome est élevée.

Une prochaine publication achèvera de préciser le diagramme.

---

(1) *Bull. Soc. fr. céram.*, n° 11, avril-juin 1951.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la composition, controversée, du sel acide formé par l'acide orthophtalique avec le phtalate acide de potassium.* Note (*) de MM. **Georges Carpéni** et **Gérard Double**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les solutions saturées de phtalate acide de potassium ($=\Phi$HK) laissent cristalliser, à $T < 25°$, un sel *plus acide*, dont le taux x ($=K/\Phi$ total) < 1 est, d'après Dodge : $0,\widetilde{66}$($\Phi H_2.2\Phi$HK.aq), d'après Smith : 0,4($3\Phi H_2.2\Phi$HK.aq). Les auteurs infirment ces conclusions et démontrent (par électrométrie et dosage au tétraphénylborate de sodium) la *composition* $\Phi H_2.\Phi HK.2H_2O$ ($x = 0,5$).

L'importance électrochimique du phtalate acide de potassium ($=\Phi$HK) est due surtout à son utilisation, universelle, comme solution tampon. Cet usage présuppose, cependant, que son obtention à l'état de grande pureté est facile et sûre. Or cette préparation nécessite des précautions, sur lesquelles Clark ([1]) avait déjà attiré l'attention : Dodge ([2]) indique, en effet, qu'une cristallisation du ΦHK à une température $T < 20°$ conduit à un sel *plus acide* « 0,66 » ([3]). Il se trouve que, si l'observation de Dodge est qualitativement exacte, par contre la composition donnée à son sel ne l'est pas, puisque Smith ([4]), reprenant soigneusement cette étude, infirme la conclusion de Dodge et opte pour un sel *encore plus acide,* « 0,4 » : $3\Phi H_2.2\Phi$HK.

Vu l'intérêt indéniable des équilibres phtaliques, il nous a paru utile de reprendre une fois de plus cette recherche, afin de trancher, si possible, entre les opinions précédentes, divergentes. Nous exposons, dans cette Note, les résultats auxquels nous avons abouti.

Contrairement à toute attente, l'étude électrométrique du système acide ortho phtalique-phtalate dipotassique-eau, montre que *le sel acide signalé par Dodge est en réalité un sel* « 0,5 » ; *compte tenu de son hydratation, sa constitution répond à la formule* $\Phi H_2.\Phi HK.2H_2O$. Ainsi, aucune des compositions indiquées précédemment n'était correcte, puisque le sel correspond au taux 0,5, intermédiaire entre celui de Dodge (0,66) et celui de Smith (0,4).

Pour établir le résultat indiqué, nous avons utilisé la méthode électrométrique, étayée par le procédé, récent, de dosage du potassium à l'aide du tétraphénylborate de sodium ([5]). L'analyse électrométrique nous a permis d'atteindre : 1° le rapport potassium/acide total, sans compter le nombre des

---

(*) Séance du 8 décembre 1954.

([1]) *The determination of hydrogen ions*, 3e éd., 1928, p. 194.

([2]) *Cf.* par exemple, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 1655.

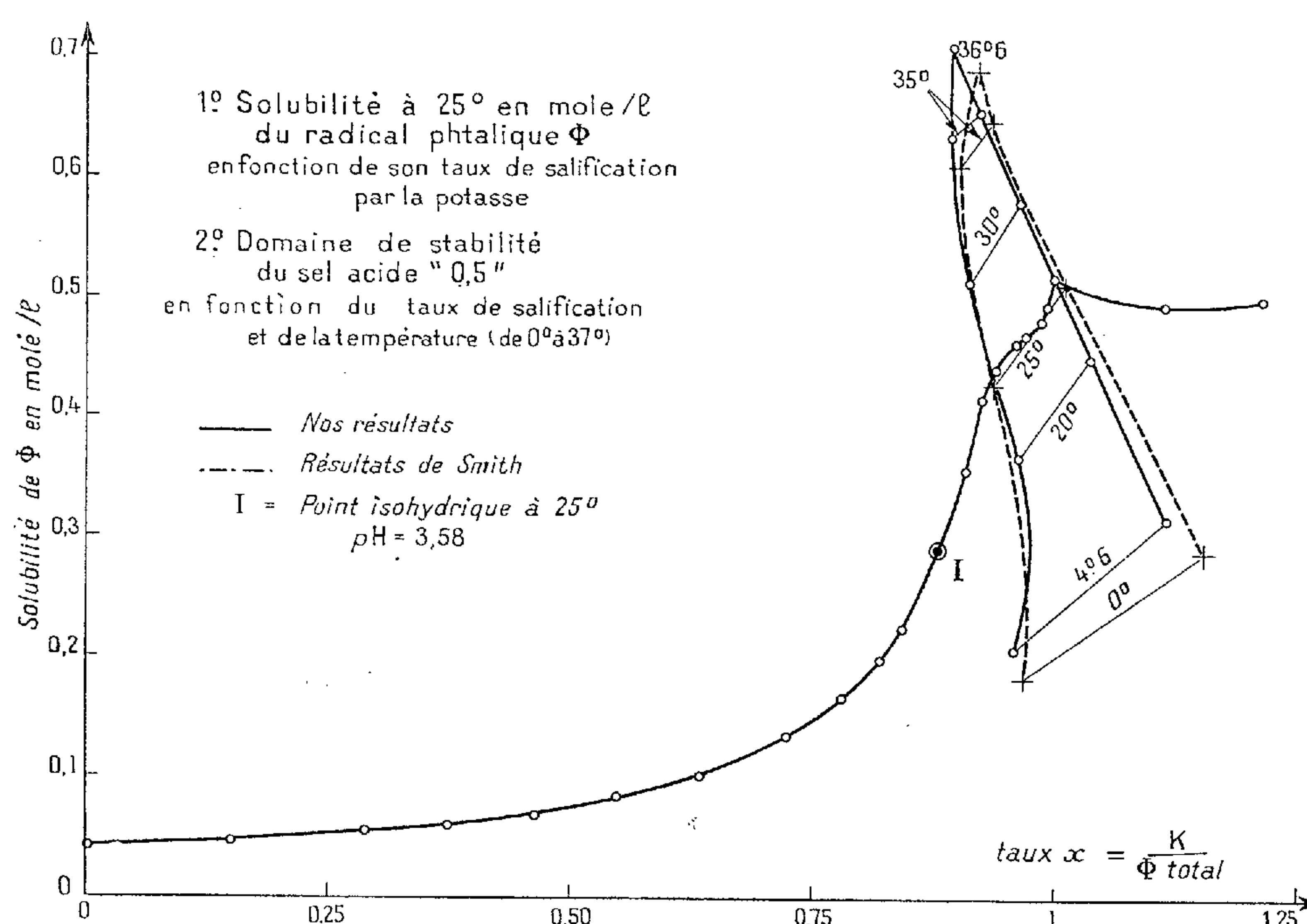
([3]) Ce sel, $\Phi H_2.2\Phi$HK, correspond au taux de neutralisation x (potassium/acide *total* $= 2/3$) $= 0,66$.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3711.

([5]) *Cf.* Wittig et Raff, *Ann. Chem.*, 573, 1951, p. 195.

molécules d'eau, obtenues par différence; 2° les pH des solutions préparées soit avec le sel « 0,5 » lui-même, parfaitement cristallisé, soit par synthèse, aux taux « critiques » 0,4, 0,5 et 0,66, correspondant précisément aux trois compositions présumées du sel.

Or le rapport trouvé pour K/acide total est toujours de 0,5 ± 0,01, cependant que le pH de la solution du sel « 0,5 » est égal à 2,94, valeur pratiquement égale à celle du pH de la liqueur synthétique 0,5 (2,93) [6]. Par ailleurs, la moyenne des résultats, concordants, obtenus avec un même échantillon du sel 0,5 cristallisé : *a.* par électrométrie, pour l'acide *libre*; *b.* par le tétraphénylborate, pour le potassium *combiné*, fournit le taux 0,506, au lieu du taux 0,5 théorique.



Quant au *domaine d'existence* du sel « 0,5 » en fonction du taux et de la température, il a pu être précisé par l'analyse des phases en équilibre à 4,6, 20, 25, 30 et 35°. Le graphique ci-contre délimite le contour de la région de stabilité et indique également, pour comparaison, les résultats de Smith. Si nos données analytiques relatives aux *solutions* se recoupent bien avec celles de Smith, celles du *sel cristallisé* par contre, révèlent une teneur en acide phtalique

(6) Les pH des solutions synthétiques des taux 0,4 et 0,66 sont respectivement 2,79 et 3,19, la concentration étant dans tous les cas égale à 105 mg de sel dans 20 cm³.

trop forte chez Smith. Ce résultat retentit obligatoirement sur le taux final du sel, que Smith trouve ainsi trop faible (0,4 au lieu de 0,5).

Remarquons enfin, un peu en marge des conclusions précédentes, que le taux du point isohydrique, $x_i \neq 0{,}88$ (7), est très voisin de celui du point triple T (*fig.*). En ce point, les trois phases solides, acide phtalique-sel 0,5 et phtalate acide de potassium, coexistent, mais au-dessus de 36°6, la phase « 0, 5 » disparaît. Le point isohydrique semble indiquer, ainsi, l'eutectique acide ΦH_2/sel ΦHK (ou, peut-être, un autre *composé*, stable à plus haute température), à partir duquel prend naissance, à $T < 36°6$, le sel acide « 0,5 ».

POLARIMÉTRIE. — *Comparaison des vitesses de mutarotation de certains* oses *dans* H_2O *et dans* D_2O. Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Feiga Weisbuch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant des recherches sur l'attaque des formes α et β des *oses* par des microorganismes ou des enzymes (1), nous avons été amenés à étudier les moyens propres à ralentir la transformation d'un des isomères en l'autre ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) tout en n'empêchant pas les actions biologiques. C'est-à-dire que nous avons cherché des ralentisseurs de la mutarotation. Nous avons tout de suite pensé à étudier l'action de D_2O sur la vitesse de mutarotation des corps de la série précitée [l'eau lourde permettant le développement des organismes vivants (2), (3)]. Nos recherches ont porté sur des *aldohexoses* (glucose et galactose), des *aldopentoses* (xylose et arabinose), un *cétohexose* (sorbose) et enfin des *diolosides réducteurs* (lactose et maltose).

Avec tous ces corps nous avons constaté que la mutarotation était beaucoup plus lente dans D_2O que dans H_2O comme on peut l'observer sur les courbes que nous présentons ici. Pour nos mesures polarimétriques nous avons utilisé de l'eau lourde à 99 % (4) et en employant la raie Hg 5461.

Nous avons ensuite calculé la constante de mutarotation K au moyen de la formule classique :

$$K = k_\alpha + k_\beta = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\alpha_1 - \alpha_e}{\alpha_2 - \alpha_e},$$

dans laquelle K est la somme des deux constantes relatives à chaque forme,

(7) Pour les solutions saturées à 25° : $pH_i \neq 3{,}58$ (à l'électrode à hydrogène). On trouvera des détails sur le point isohydrique dans nos publications antérieures; *cf.* par exemple, parmi les plus récentes : G. Carpéni, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1500.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

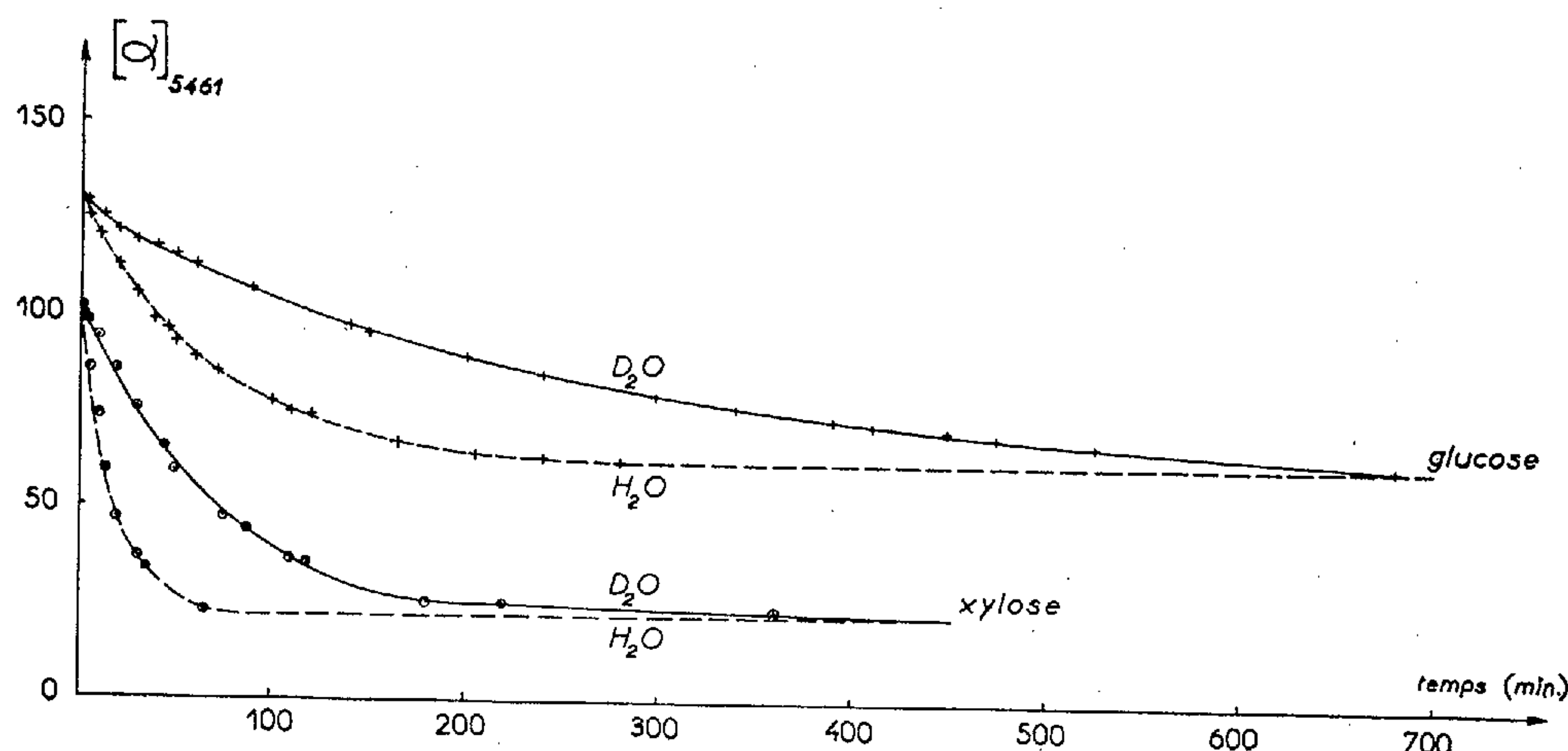
(1) J. Nicolle, Y. Joyeux et J. Walle, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 663.

(2) R. Dujarric de la Rivière et E. Roux, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 984.

(3) R. Dujarric de la Rivière et E. Roux, *Ann. Inst. Pasteur*, 56, 1936, p. 10.

(4) *Nordsk Hydro-Elektrisk Kvoelstofaktieselskab*, Oslo.

t_1 et t_2 représentent des temps en minutes pour des intervalles déterminés auxquels correspondent des rotations α_1 et α_2, α_e étant la rotation à l'équilibre.



Sauf pour le sorbose nous avons trouvé un pouvoir rotatoire final plus faible dans D_2O que dans H_2O pour des concentrations (10 %) permettant une précision suffisante.

Voici les moyennes de nombreuses mesures :

Ose.	Temp. (°C).	$K_{H_2O}.10^{-5}$.	$K_{D_2O}.10^{-5}$.	$\frac{K_{H_2O}}{K_{D_2O}}$.
α-*d*-glucose.......	20	664	208	3,2
β-*d*-glucose.......	19	702	215	3,3
α-*d*-galactose......	19	834	278	3,0
β-*d*-galactose......	20	999	260	3,8
α-*d*-xylose........	20	2634	710	3,7
β-*l*-arabinose......	20	1658	493	3,4
α-*d*-sorbose.......	18	652	171	3,8
α-lactose.........	20	493	140	3,5
β-maltose.........	19	456	121	3,8

Nous voyons d'après ce tableau [et les mesures de Pacsu pour α-*d*-glucose ([5]), ([6])] que la vitesse de mutarotation est dans l'ensemble environ de trois à quatre fois plus lente dans D_2O que dans H_2O. Nous pensons donc que ces résultats permettent d'envisager la possibilité d'utiliser l'eau lourde pour des expériences biologiques et que d'autre part dans des études relatives à la mutarotation de certains corps (exemple sorbose) il est possible avec ce solvant de mieux suivre un phénomène trop rapide dans H_2O.

([5]) E. Pacsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 5056.

([6]) E. Pacsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 745.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Rôle de la fusion du cristal d'acétaldéhyde monomère dans la formation du polyacétaldéhyde.* Note de MM. **Maurice Letort** et **André-Jean Richard**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Des publications antérieures ([1]), ([2]), ([3]), ([4]) ont décrit le rôle déterminant de la cristallisation de l'acétaldéhyde monomère (F — 123°,3) dans la formation du polyacétaldéhyde et les hypothèses ont été suggérées ([4]) : 1° que la formation de ce haut polymère aurait lieu à la surface de séparation du monomère liquide et du cristal en cours de formation; 2° que le rendement en polymère et le poids moléculaire de celui-ci dépendraient de la taille des cristaux.

En fait, on ne disposait pas à l'époque d'observations directes sur le phénomène. Des expériences entreprises à ce sujet au Laboratoire Central des Services chimiques de l'État, qui ont permis à l'un de nous ([5]) de déterminer la structure cristalline de l'acétaldéhyde, ont fourni un certain nombre d'observations qualitatives d'où il ressort que l'étape décisive du phénomène est la fusion du cristal et non sa formation.

Un tube capillaire de quelques 1/10e de millimètre de diamètre en verre Pyrex à parois très minces, rempli d'acétaldéhyde fraîchement distillé (au contact de l'air), est refroidi par un jet de gaz dont la température est voisine de — 140°. La cristallisation est observée dans le capillaire à l'aide d'un microscope polarisant de faible grossissement.

Examiné en lumière croisée, le capillaire contenant un cristal unique entouré de solide finement cristallisé, montre pour certaines positions du cristal et du système polariseur, une région éteinte à l'emplacement du monocristal, entourée de régions très brillantes où la lumière se trouve rétablie par la poudre microcristalline.

Les conditions de l'extinction étant réalisées sur le monocristal de quelques 1/10e de millimètre, on provoque la fusion en détournant quelques instants le jet de gaz froid; l'extinction est alors totale pour toute la masse contenue dans le capillaire. Dès le rétablissement du jet froid le liquide recristallise de façon quasi instantanée, sauf à l'emplacement du monocristal; en effet, quelle que soit l'orientation du polariseur par rapport

([1]) M. Letort et X. Duval, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 58.
([2]) M. Letort, X. Duval et Y. Rollin, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 50.
([3]) M. Letort et J. Petry, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 545.
([4]) M. Letort et J. Petry, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 594.
([5]) A.-J. Richard, *Communication au Congrès International de Cristallographie*, Paris, 1954; *Acta Crist.*, **7**, 1954, p. 645.

au capillaire, la lumière reste éteinte sur l'exacte région (délimitée par des repères sur le micromètre oculaire) que le monocristal occupait primitivement. Le cristal unique a donc été remplacé dans le volume exact qu'il occupait par un milieu isotrope qui est du polyacétaldéhyde gonflé de monomère, comme on le vérifie aisément en disséquant le capillaire à la pince. Ce monocristal est remplacé par une petite masse compacte et élastique tout à fait identique au produit obtenu dans des manipulations macroscopiques (2), (3), (4). Par contre, la poudre microcristalline qui entourait le monocristal primitif fond en donnant naissance à du monomère liquide à peine visqueux, c'est-à-dire qui ne contient que des traces de polyacétaldéhyde dissous.

Lorsque dans une préparation on observe dans le capillaire un chapelet de cristaux, on retire après expérience autant de petites masses de polymère gonflé de monomère. Enfin, si après une première fusion suivie de refroidissement, on répète une ou plusieurs fois cette succession d'opérations, le milieu ne manifeste aucune modification apparente par rapport à ce qu'il était après la première fusion, sauf que la viscosité du liquide qui provient de la poudre microcristalline augmente légèrement en fonction du nombre des opérations.

Plus de 50 expériences ont été effectuées sur des préparations différentes sans que *jamais* le phénomène se soit présenté différemment. Pour une dizaine d'expériences, l'observation au microscope polarisant a été recoupée par examen aux rayons X; au lieu des taches discrètes de diffraction que donne le monocristal, la masse qui le remplace après fusion et refroidissement consécutif, ne laisse apparaître que deux anneaux concentriques d'où l'on peut déduire les « distances » 3,9 et 7,2 Å, déjà signalées par H. M. Powell pour le polyacétaldéhyde (6) et dont on ne saurait donner la signification dans l'état actuel des choses.

De l'ensemble de ces observations et indépendamment de toute considération sur la nature chimique des initiateurs de la polymérisation (4), (7), on peut conclure :

1° que l'acte de polymérisation a lieu concomitamment à la fusion du cristal et non, comme on le supposait jusqu'ici, au moment de sa formation;

2° que le rendement de la réaction est considérablement différent suivant la taille du cristal; notable sur les cristaux de quelques 1/10e de millimètre, ce rendement est insignifiant pour les microcristaux.

Notons enfin que l'acte de polymérisation est certainement extrêmement rapide. En effet, on peut réduire à une fraction de seconde l'intervalle

---

(6) *Cf.* H. A. Rigby, C. J. Danby et C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 234.

(7) M. Letort et J. Petry, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 519; P. Mathis, *Thèse*, Nancy, décembre 1954.

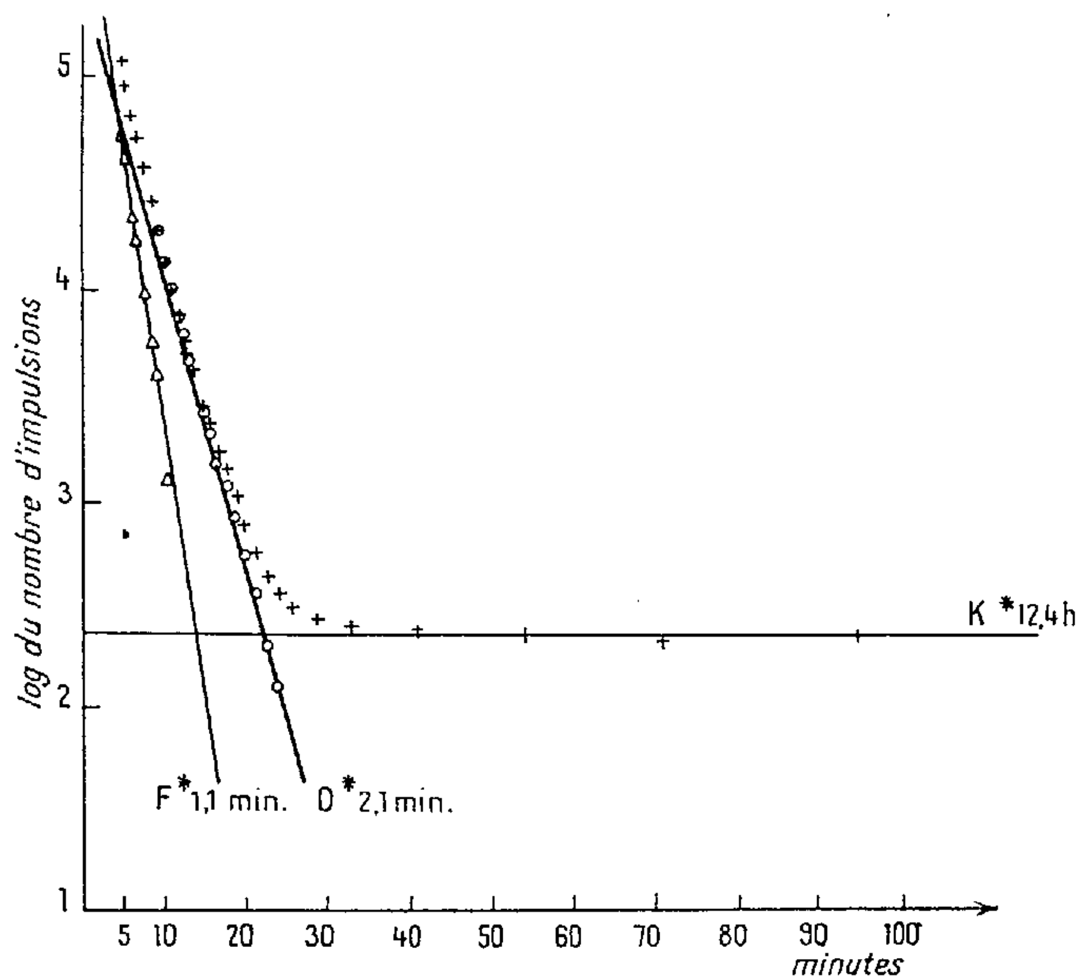
de temps qui sépare la fusion quasi instantanée du monocristal du moment où la préparation est ramenée à — 140°; la polymérisation a eu cependant le temps de se faire et apparemment le résultat reste le même quelle que soit la durée du susdit intervalle de temps.

MICROANALYSE. — *Dosage de l'azote par la réaction nucléaire* ${}^{14}_{7}N(d, n){}^{15}_{8}O$. Note (*) de M. **Pierre Süe**, présentée par M. Frédéric Joliot.

En déterminant une relation entre la masse d'azote, l'activité du radiooxygène et l'intensité du faisceau de deutons, il est possible de doser des masses d'azote comprises entre 6 et 30 μg, à $\pm$ 20 % près. Limite aisément accessible 1 μg. Dans le cas de certains métaux, on calcule qu'on pourrait atteindre 1 p. p. m.

En irradiant un composé azoté avec des deutons, nous avons constaté que l'activité du radiooxygène obtenu était très élevée, ce qui nous a conduit à envisager le dosage de l'azote par cette réaction nucléaire.

Les premiers essais d'étalonnage ont porté sur du nitrate de potassium fondu sur une lame de platine et irradié en deutons extérieurs pendant 10 mn à une intensité de 2-3 μA. Une feuille d'aluminium de 5/100e de millimètre maintenait le nitrate de potassium.



Après irradiation, le nitrate est homogénéisé au mortier et un infime morceau est mesuré au compteur. Les mesures sont commencées assez tôt, 4 à 5 mn

(*) Séance du 20 décembre 1954.

après la fin d'irradiation, et l'on peut observer deux périodes; celle du radiofluor de 1,1 mn, obtenue dans la réaction $^{16}_{8}O(d, n)\,^{17}_{9}F$, et celle du radiooxygène $^{15}_{8}O$ de 2,1 mn.

40 mn après la fin d'irradiation ces deux radioéléments ont disparu, et l'on ne mesure plus que l'activité due au $^{42}_{19}K$ de période 12,4 h (*fig.* 1). Cette radioactivité permet de déterminer la quantité impondérable de nitrate de potassium prélevée initialement, parce qu'on peut comparer son activité en radiopotassium à celle d'un poids connu de nitrate.

Pour effectuer un dosage d'azote, il faut établir la correspondance entre l'activité du radiooxygène et la masse d'azote. D'autre part, il faut rapporter les activités à une valeur choisie de l'intensité du faisceau de deutons, variable d'un essai à l'autre.

Si C est le coefficient exprimant le nombre de microgrammes d'azote pour 1 000 impulsions d'oxygène, la relation $C \times N \times m/1\,000 \times n$ permet de calculer la quantité d'azote donnant, à la fin d'irradiation, l'activité N lorsque m microgrammes de potassium donnent n impulsions de radiopotassium.

On trouve ainsi expérimentalement que, 1 000 impulsions en radiooxygène correspondent à 0,88 μg d'azote, tandis que 1 mg de K, donne 1 000 impulsions en radiopotassium.

Le tableau suivant montre que des masses d'azote comprises entre 6 et 30 μg, peuvent être dosées, sans séparation chimique, à ± 20 %. La limite de sensibilité pouvant atteindre facilement 1 μg.

Coefficient expérimental C.	Activité radioazote N.	Masse d'azote	
		calculée (μg).	irradiée (μg).
0,73	64 570	33,5	27,8
0,79	40 000	19,2	17,2
0,99	25 700	5,1	5,7
0,82	52 480	22,7	21,1
0,96	151 400	25,1	27,2
0,993	47 860	21,8	24,4
0,9	24 000	6	6,1
0,927	72 000	12,4	13
1	25 300	12	13,5
0,94	79 000	14	14,9
Moyenne : 0,88			

On constate sur les courbes de décroissance que l'activité due au radiofluor est très élevée, mais comme il est difficile de séparer avec précision la période de 1,1 mn de celle de 2,1 mn, le dosage de l'oxygène par $^{17}_{9}F$ ne peut pas être envisagé dans ces conditions.

Ces résultats manquent encore de précision car les conditions de l'irradiation

ne sont pas encore parfaitement reproductibles. D'autre part, comme les dosages se font sans séparation chimique directement après l'irradiation, il faut craindre l'effet des impuretés suivantes : Al, Ag, V, Tl, Nb, qui donnent par réaction (*d*, *p*) des radioéléments perturbateurs de périodes comprises entre 1 et 5 mn. Malgré ces limitations, on peut envisager le dosage de l'azote dans divers métaux et l'on a calculé qu'on pourrait déceler une partie par million (1 p. p. m.).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Effet de la liaison chimique sur la densité électronique. Cas de la molécule* Li_2. Note (*) de Mme **Monique Roux** et M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie comment la densité électronique dans la molécule Li_2 diffère d'une simple superposition des densités existant chez les atomes libres de lithium.

Il est curieux de constater que malgré sa grande importance, la densité électronique chez les molécules n'a fait l'objet que de peu d'études théoriques précises. Récemment (1) on a proposé de faire reposer la distinction entre régions de cœur et régions de liaison sur l'étude de la différence entre la densité électronique existant effectivement dans une molécule et ce qu'elle serait si elle résultait de la simple superposition des densités des atomes libres la constituant. On discute ici de ce point de vue le cas de la molécule de lithium.

Soit $\rho(M)$ la densité électronique au point M de la molécule, $\rho^f(M)$ ce que serait cette densité dans le cas d'une simple superposition des densités atomiques. L'effet *relatif* de la liaison sur la densité est représentable par la fonction.

$$\delta(M) = \frac{\rho(M) - \rho^f(M)}{\rho(M)}.$$

Si a et b notent les noyaux de lithium, on peut représenter les atomes de lithium libres correspondants par des déterminants à la Slater construits sur les fonctions monoélectroniques suivantes (2) :

$$1s = \sqrt{\frac{c^3}{\pi}} e^{-cr},$$

$$2s = N(r - \alpha) e^{-dr},$$

avec

$$c = 2{,}694, \qquad d = 0{,}767 \qquad \alpha = 0{,}867;$$

où r est le rayon vecteur r_a ou r_b selon qu'il s'agit de l'un ou l'autre des atomes.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) R. Daudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 886.

(2) Coulson et Duncanson, *Proc. Roy. Soc.*, A 181, 1943, p. 378.

La densité $\rho^f(M)$ s'écrit alors

$$\rho^f(M) = 2\left(1s_a(M)\right)^2 + 2\left(1s_b(M)\right)^2 + \left(2s_a(M)\right)^2 + \left(2s_b(M)\right)^2$$

car les dites fonctions monoélectroniques sont orthogonales.

La molécule Li_2 peut être représentée par la fonction

$$\Psi(1, 2, \ldots, 6) = \text{dét. } 1s'_{a\alpha}(1).1s'_{a\beta}(2).1s'_{b\alpha}(3).1s'_{b\beta}(4).2\sigma_\alpha(5).2\sigma_\beta(6),$$

avec

$$1s'_a = \sqrt{\frac{c'^3}{\pi}}e^{-c'r_a},$$

$$1s'_b = \sqrt{\frac{c'^3}{\pi}}e^{-c'r_b},$$

$$2\sigma = N_\sigma[2s'_a + 2s'_b],$$

$$2s'_a = N\,[r_a - \alpha']\,e^{-d'r_a},$$

$$2s'_b = N\,[r_b - \alpha']\,e^{-d'r_b},$$

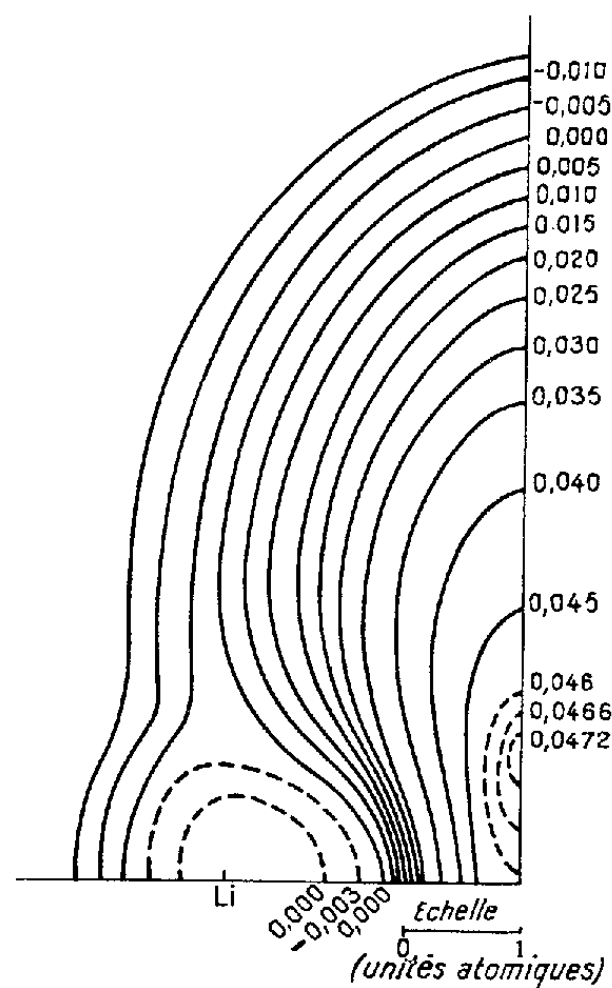
N et N_σ étant des constantes de normalisation et les paramètres c', d' et α' valant

$$c' = 2,7, \qquad d' = 0,81, \qquad \alpha' = 1,008.$$

En négligeant les faibles intégrales de recouvrement existant entre les fonctions $1s_a$ et $1s_b$ de ce déterminant, on obtient

$$\rho(M) = 2\left(1s'_a(M)\right)^2 + 2\left(1s'_b(M)\right)^2 + 2\sigma^2.$$

Le calcul de $\delta(M)$ se fait donc sans difficulté.



La figure 1 rassemble les résultats. Elle se rapporte à un seul quart de plan limité d'une part par la ligne des noyaux, et d'autre part par une médiatrice de cette ligne. La symétrie de la molécule dispense, en effet, d'une représentation plus étendue. Différentes courbes réunissent les points où $\delta(M)$ présente la même valeur. $\delta(M)$ est positif dans la région centrale de la molécule et négatif aux extrémités. Le maximum a lieu sur la médiatrice de la ligne des noyaux à environ une unité atomique de celle-ci. On voit ainsi clairement comment la liaison chimique provoque un appel d'électrons entre les deux noyaux au détriment des extrémités de la molécule.

Dans une sphère de rayon $R = 1,3$ unité atomique centrée sur un des noyaux de lithium, $\delta(M)$ reste en valeur absolue inférieure à 1 %. Ces sphères correspondent sensiblement aux loges de cœur rencontrées dans une étude antérieure. ([3]).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Décomposition des niveaux d'énergie moléculaire en sommes de termes caractérisant les atomes.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit

$$F(y_1, y_2, \ldots, y_n) = 0, \tag{1}$$

l'équation séculaire d'une molécule de carbure d'hydrogène y_i désignant le terme diagonal relatif à l'atome n° i. En posant $y_1 = y_2 \ldots = y$ on obtient l'équation séculaire sous la forme

$$\varphi(y) = 0. \tag{2}$$

L'approche d'un réactif de l'atome i peut, en première approximation, être représentée par une modification de son terme coulombien α_i ([1]). Une variation très petite $d\alpha$ de α_i entraîne une variation dy de chaque niveau d'énergie.

Pour un niveau ε_r tous les y subiront une variation

$$dy = -\frac{d\varepsilon_r}{\beta}$$

sauf y_i qui subit une variation $(d\alpha_i - d\varepsilon_r)/\beta$.

Coefficient atomique de mobilité μ du niveau d'énergie ε_r. — 1° *Définition :*

$$\mu_{ir} = -\frac{d\varepsilon_r}{\beta\, d\alpha_i}.$$

([3]) H. Brion, R. Daudel et S. Odiot, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 644.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) C. A. Coulson et H. G. Longuet-Higgins, *Revue Scientifique*, 85, 1947, p. 929.

2° *Expression.* — Le calcul montre que l'on a

$$\mu_{ir} = \frac{\frac{\partial F}{\partial y_i}}{\frac{d\varphi}{dy}} = c_{ir}^2.$$

3° *Propriété fondamentale.* — Pour un niveau d'énergie déterminé, on a

$$\sum_i \mu_i = 1.$$

DÉCOMPOSITION D'UN NIVEAU D'ÉNERGIE EN SOMME DE TERMES CARACTÉRISANT LES ATOMES. — On peut écrire

$$\varepsilon_r = (\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n)\,\varepsilon_r.$$

La part de l'atome i est $\mu_i \varepsilon_r$.

CONTRIBUTION DE L'ATOME i A L'ÉNERGIE MOLÉCULAIRE. — En additionnant les termes énergétiques de l'atome i pour les niveaux occupés, on a

$$\omega_i = \sum_i \mu_{ir}\,\varepsilon_r.$$

ACTIVITÉ CHIMIQUE DE L'ATOME i. — Elle sera d'autant plus grande que ω_i sera plus faible dans le cas des hydrocarbures alternants.

RÉSULTATS. — 1° *Benzène.* — $\mu = 1/6$ pour chaque atome de carbone et pour chaque niveau d'énergie. On a

$$\omega = 0,667.$$

2° *Naphtalène.* — Les niveaux d'énergie se décomposent de la façon suivante :

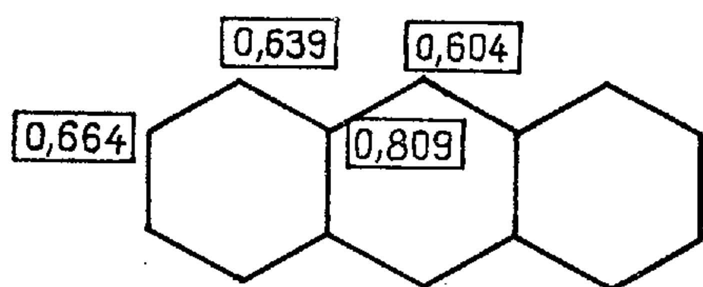
Niveau d'énergie.			Atome α.	Atome β.	Atome méso.
2,308	=	2,308	[4 × 0,091 +	4 × 0,053 +	2 × 0,213]
1,618	=	1,618	[4 × 0,066 +	4 × 0,188 +	]
1,308	=	1,308	[4 × 0,162 +	4 × 0,031 +	2 × 0,121]
1	=			4 × 0,167 +	2 × 0,167
0,618	=	0,618	[4 × 0,18 +	4 × 0,069]	

On en tire

$$\omega_\alpha = 0,641, \qquad \omega_\beta = 0,677, \qquad \omega_{\text{méso}} = 0,818,$$

ce qui correspond bien à l'ordre des activités chimiques des atomes.

3° *Anthracène.* — Le diagramme suivant donne les valeurs des ω.



Les résultats correspondent également aux observations expérimentales.

INTÉRÊT DE LA MÉTHODE. — 1° *Base mathématique très simple.*

2° *Simplicité des calculs.* — En effet, le calcul des barrières de potentiel par la méthode courante nécessite le calcul et la résolution d'un nombre d'équations séculaires égal au nombre d'atomes de la molécule. Avec notre méthode, seule l'équation séculaire de la molécule doit être résolue. Notre méthode s'apparente donc à celle de l'indice de valence libre. Un peu plus commode d'emploi, elle est malheureusement quelquefois moins précise. Les expressions qui interviennent dans le calcul des différentes grandeurs sont des dérivées de l'équation séculaire moléculaire dont on calcule les valeurs pour obtenir les racines.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydrogénation des dérivés flavoniques en présence de noir de palladium.* Note (*) de M. **Jacques Massicot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les flavanones et leurs isomères, les chalcones, chauffées à 220° en atmosphère inerte et en présence de noir de palladium se déshydrogènent en donnant les flavones correspondantes ; dans certains cas, il peut également se former de petites quantités de dihydrochalcone.

Nous avons montré précédemment (1) que les flavones chauffées en présence de noir de palladium avec du tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène comme donneur d'hydrogène peuvent être réduites en flavanones ou en dihydrochalcones. C'est à la suite de ce travail que nous avons cherché à oxyder les flavanones en flavones, tout d'abord par chauffage en présence d'un accepteur d'hydrogène et de noir de palladium puis avec le noir de palladium seul.

Depuis une cinquantaine d'années, un certain nombre de méthodes ont été préconisées pour transformer les flavanones en flavones mais jusqu'ici aucune n'a pu être généralisée. Un premier procédé (Kostanecki) consiste à faire agir le brome sur les flavanones puis à débromhydrater par action de la potasse (2) ; mais, dans certains cas, le brome peut également se fixer sur le noyau benzénique, ce qui oblige à opérer sur les acétates des flavanones ou leurs glucosides (3). Les flavanones n'ayant pas d'OH libres peuvent aussi être déshydrogénées par action du pentachlorure de phosphore (4). Dans le seul cas expérimenté de la méthoxy-6 flavone, certains auteurs ont employé comme agents de déshydrogénation des quinones actives telles que le chloranile (5) ;

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) J. Massicot, C. Mentzer et D. Pillon, *Compte rendus*, 238, 1954, p. 111.

(2) St. v. Kostanecki, R. Levi et J. Tambor, *Ber.*, 32, 1899, p. 331.

(3) G. Zemplen et R. Bognar, *Ber.*, 76, 1943, p. 452.

(4) A. Löwenbein, *Ber.*, 57 B, 1924, p. 1515.

(5) R. T. Arnold et C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1407.

cependant, le procédé le plus utilisé consiste à traiter les flavanones par l'anhydride sélénieux ([6]).

Mais ces deux dernières méthodes exigent un chauffage d'au moins 10 h à 150°; aussi elles ne sont pas applicables aux flavanones présentant une certaine fragilité, comme celles qui ont un OH libre en position 3 (flavanonols). Dans le cas de la taxifoline par exemple (pentahydroxy-3.5.7.3'.4' flavanone), Pew ([7]) a pu réaliser la réaction d'oxydation en flavone en faisant passer un courant d'air dans la solution aqueuse acide chauffée à 100°, mais cette méthode est très laborieuse et elle échoue dans le cas de la pinobanksine (trihydroxy-3,5.7 flavanone) ([8]). La déshydrogénation en présence de noir de palladium et d'acide cinnamique à 180° a tout d'abord été utilisée avec un rendement assez faible par M. Kotake et T. Kubota ([9]) pour l'oxydation de l'hexahydroxy-3.5.7.3',4'.5' flavanone (ampélopsine); cette méthode a été ensuite améliorée par Linstedt ([8]) qui a oxydé la pinobanksine en solution aqueuse et en tube scellé.

Nous avons repris le même principe mais en remplaçant l'acide cinnamique par le cinnamate d'éthyle qui permet d'opérer à pression ordinaire et à plus haute température sans risquer d'empoisonner le catalyseur comme dans le cas de l'acide cinnamique. Nous avons pu ainsi transformer avec un rendement presque quantitatif la dihydroxy-5.4' méthoxy-7 flavanone en flavone correspondante. Toutefois, des expériences ultérieures nous ont montré que le cinnamate n'était pas nécessaire car la déshydrogénation se produit également et avec le même rendement en chauffant des flavanones avec du noir de palladium dans un solvant inerte (*n*-octadécanol-1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Dihydroxy*-5.4' *méthoxy*-7 *flavone* (genkwanine) $C_{16}H_{12}O_5$. — Introduire dans un ballon de 50 cm³ à fond plat 0,4 g de dihydroxy-5.4' méthoxy-7 flavanone (sakuranétine), 0,2 g de noir de palladium à 10 % et 4 g de *n*-octadécanol-1, puis chauffer au bain métallique 2 h à 220° (en atmosphère inerte). Après refroidissement, extraire à l'éther bouillant. Le solvant et une partie de la flavone se dissolvent. Épuiser le résidu à l'alcool bouillant. La solution ainsi obtenue laisse déposer, après refroidissement, des cristaux jaunes F 295°, P 182 mg. Extraire la solution éthérée avec de la soude à 5 %, laver la solution sodique à l'éther puis l'acidifier. Recristalliser le précipité obtenu dans l'alcool. On obtient ainsi 147 mg du même produit que précédemment. Rdt total 82 %.

Analyse : Calculé %, C 67,60 ; H 4,26 ; trouvé %, C 67,53 ; H 4,46.

Dihydroxy-5.7 *flavone* (chrysine), $C_{15}H_{10}O_4$ et *pentahydroxy*-3.5.7.3'.4' *flavone* (quercétine), $C_{15}H_{10}O_7$. — Ces deux flavones on pu être obtenues par oxydation des flavanones correspondantes, selon un mode opératoire identique à celui décrit précédemment. Rdt 28 % dans le premier cas, 10 % dans le deuxième.

Hydroxy-7 *flavone*, $C_{15}H_{10}O_3$ et *dihydroxy*-2'.4' *dihydrochalcone* $C_{15}H_{14}O_3$. — En

([6]) H. S. MAHAL, H. S. RAI et VENKATARAMAN, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 866.

([7]) J. C. PEW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3031.

([8]) G. LINSTEDT, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 772.

([9]) *Lieb. Ann.*, 544, 1940, p. 253.

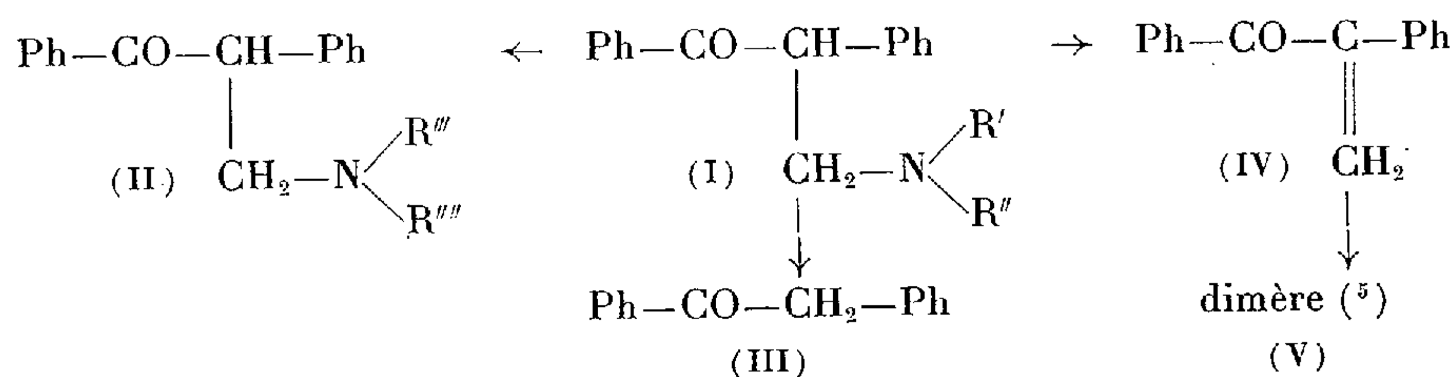
partant de 0,2 g de dihydroxy-2'.4' chalcone, on obtient, après recristallisation dans l'alcool puis dans le benzène, 80 mg d'hydroxy-7 flavone (Rdt 35 %) et 45 mg de dihydroxy-2'.4' dihydrochalcone (Rdt 22 %). Les points de fusion mélangés avec des échantillons de ces produits préparés par synthèse ne sont pas abaissés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coupure des β-amino cétones.* II : *Influence de la fonction aminée.* Note de Mlle **Henriette Larramona**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous montrons que, suivant la nature des substituants fixés sur l'azote de la fonction aminée, les β-amino cétones obtenues par aminoalcoylation de la désoxybenzoïne ont un comportement différent vis-à-vis des amines.

Nous avons montré (1), (2) que les β-amino cétones de formule $=N-CH_2-CH(R_1)-CO-R$, restent inchangées par action des amines lorsque le radical R est aliphatique, alors que dans le cas où R est aromatique, ces composés donnent une réaction de coupure qui est la réaction inverse de l'aminoalcoylation. Nous avons expliqué cette coupure par une attaque nucléophile par l'amine du carbone en β du carbonyle (3). Cependant, des auteurs (4) ont montré que dans le cas de la β(N-anilino) α-phényl propiophénone l'action de l'aniline ne donnait pas de réaction de coupure. Ces résultats nous ont incité à étudier l'influence de la nature de la fonction aminée des β-amino cétones, sur l'aptitude de ces composés à donner la réaction inverse de l'aminoalcoylation.

C'est dans ce but que nous avons étudié l'action de différentes amines sur trois β-amino cétones (I_a : $R' = R'' =$ éthyle ; I_b : $R'R'' =$ pentaméthylène ; I_c : $R' = H, R'' =$ phényle) obtenues par aminoalcoylation d'une même cétone, la désoxybenzoïne (III).



(1) H. Larramona et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, C. 53.

(2) H. Larramona, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 488.

(3) D'autres auteurs (D. Taber, E. I. Becker et P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 776-781), ont proposé, dans un cas analogue, le même mécanisme.

(4) J. Matti et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2253.

(5) J. Matti et P. Reynaud, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 603. Ce dimère est toujours accompagné de cétone éthylénique.

Nous montrons dans le présent travail que les β-amino cétones dérivées de la désoxybenzoïne peuvent donner lieu à trois composés différents (II, III et IV) suivant la nature de la fonction aminée et suivant la nature du réactif aminé.

Nous avons porté dans le tableau suivant les résultats obtenus à partir des trois β-amino cétones I_a, I_b, I_c. (Toutes les opérations sauf une ont été effectuées en milieu alcoolique à reflux pendant 12 heures, à partir de 3 molécules de réactif sur une molécule de β-amino cétone.)

Réactif	Amino-cétones de départ.		
$NH\langle^{R'''}_{R''''}$	Ph—CO—CH—Ph (I_a) | $CH_2N(C_2H_5)_2$	Ph—CO—CH—Ph (I_b) | CH_2N⟨piperidino⟩	Ph—CO—CH—Ph (I_c) | CH_2NH—Ph
Diéthylamine....	— Amino-cétone (I_a)–90%	Dimère (V) Amino-cétone (I_b) 80%	Dimère (V) 80% Amino-cétone I_c
Pipéridine.......	Désoxybenzoïne 10% ([6]) Amino-cétone (I_b) 40%	Désoxybenzoïne 50% Amino-cétone (I_b)	Désoxybenzoïne 40% ([6]) Amino-cétone (I_b)
Aniline..........	à froid 80% de (I_c) à chaud 80% de dimère (V)	Désoxybenzoïne 66% ([7]) amino-cétone (I_b)	Dimère (V) 80% amino-cétone (I_c)

On pouvait s'attendre à ce qu'il existe une différence notable entre les propriétés de l'anilino cétone I_c dont la fonction aminée est aromatique et celles des composés I_a et I_b. Mais le fait le plus marquant est la grande différence qui existe entre les propriétés du composé I_a et les propriétés du composé I_b. En effet, l'amino cétone I_b subit une réaction de coupure sous l'action aussi bien de la pipéridine que de l'aniline, alors que l'amino cétone I_a dans les mêmes conditions ne donne pas lieu à cette coupure ([6]). En outre, le composé I_b ne donne pas de réaction d'échange, le composé I_a par contre subit cette réaction avec une grande facilité. Cette différence de comportement entre les composés I_a et I_b de structure carbonée identique semble indiquer que l'encombrement qui est créé par la fonction aminée et qui varie avec la nature des substituants fixés sur l'azote, joue un rôle important quant à l'aptitude des β-amino cétones à donner lieu à des réactions de coupure. On sait en effet que le groupement diéthylamino est beaucoup plus encombrant que le groupement pipéridino ([8]). En ce qui concerne les réactions d'échange, leur mécanisme n'est pas encore élucidé, ces échanges pouvant se faire soit par une réaction complexe qui comporte un stade d'élimination et un stade de refixation de l'amine, soit, par une réaction de substitution directe, soit, encore, par une réaction de coupure suivie d'une nouvelle aminoalcoylation. Dans ces conditions, il nous paraît

---

([6]) La réaction de coupure observée a eu lieu à partir de la β-amino cétone I_b formée par échange de l'amine entre le composé de départ et le réactif.

([7]) Ce même résultat a déja été obtenu par Taber et coll. ([3]).

([8]) R. A. Brown et R. C. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1332.

encore prématuré de donner une explication aux faits que la β-amino cétone I_a donne lieu à des réactions d'échange avec l'aniline et la pipéridine, que la β-amino cétone I_c donne préférentiellement la réaction d'élimination, alors que le composé I_b est réfractaire à ces deux réactions. Les résultats obtenus contribuent à préciser les conditions structurales pour lesquelles la réaction inverse de l'aminoalcoylation se manifeste.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques propriétés d'un sulfate cyclique d'ènediol.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **André Ranjon**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'hydrolyse du sulfate cyclique du dihydroxystyryl-9 phényléthynyl-10 anthracène produit le phénylglyoxylyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, par un mécanisme de dismutation qui comporte en particulier la réduction d'une partie du soufre hexavalent à l'état tétravalent. La réduction du sulfate donne le phénacyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, qui a été transformé en styryl-9 phényl-éthynyl-10 anthracène.

Le sulfate d'ènediol III a été obtenu par une réaction inhabituelle comportant un phénomène de double transposition anionotropique, dont une est transannulaire ([1]). Nous avons voulu connaître le comportement d'une telle structure vis-à-vis des agents d'hydrolyse et de réduction.

L'hydrolyse devait, *a priori*, fournir l'ènediol correspondant ou l'un des deux cétols isomères; nous n'avons obtenu aucun de ces corps. En effet, si l'on fait réagir CO_3HNa sur une solution méthylique de sulfate, on obtient comme produit principal, avec un rendement de 45 % environ, la dicétone IV. C'est le phénylglyoxylyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, $C_{30}H_{18}O_2$, orangé-rouge, F_{inst} 200-201° (benzène). La formation de ce corps est vraisemblablement due à une dismutation, car nous avons constaté qu'une partie du soufre se trouve, après hydrolyse, à l'état sulfureux; la proportion de ce dernier n'est d'ailleurs que de 30 % environ. Nous avons pu isoler, en outre, avec difficultés, un corps jaune (Rdt 5-10 %) qui est en cours d'étude.

La forme générale du spectre de la dicétone IV est semblable à celles des spectres des dicétones voisines ([2]); il n'y a qu'une amorce de bande vers 3000 Å, alors que les autres corps acétyléniques de la série présentent des bandes très nettes dans cette région. Le diol provenant de la réduction de la dicétone IV par AlH_4Li, le (dihydroxy-1', 2' phényl-2' éthyl)-9 phényléthynyl-10 anthracène, V, $C_{30}H_{22}O_2$, F_{inst} 191-192°, a un spectre normal à ce point de vue. Cette observation montre que chez la dicétone IV, la bande due à la triple liaison est presque entièrement cachée par l'absorption continue et assez élevée due à la fonction α-dicétone.

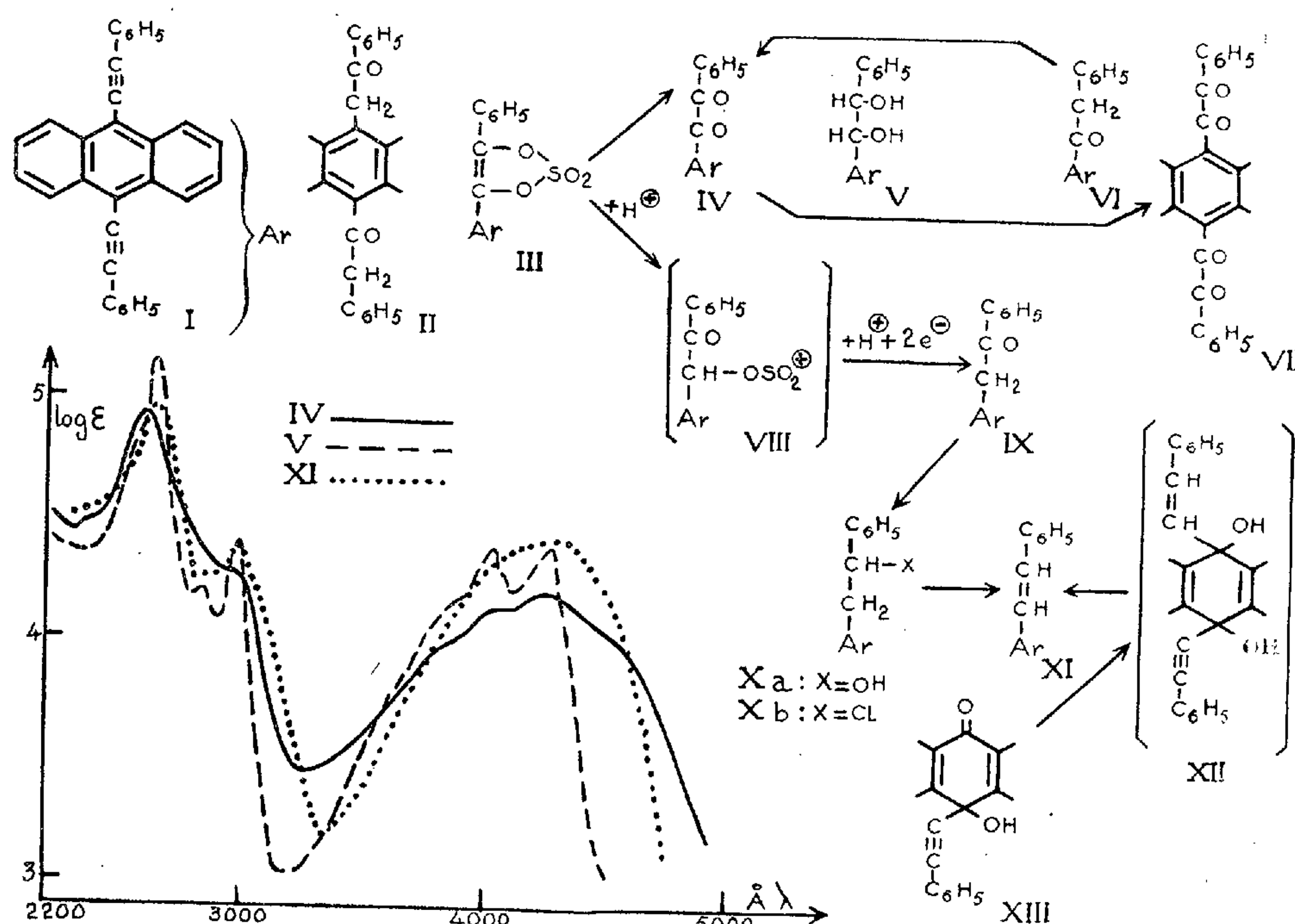
(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) G. Rio, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 982.

([2]) G. Rio, *Ann. Chim.*, (12), 9, 1954, p. 249.

Deux transformations confirment la structure de la dicétone IV. Elle se forme en effet quand on oxyde le méthylène du phénylacétyl-9 phényléthynyl-10 anthracène VI ([3]) par SeO_2 en milieu acétique. De plus, IV est oxydée par MnO_4K acétonique en la tétracétone VII.

La réduction du sulfate III a été réalisée à l'aide d'une solution en acide acétique, d'iodure et d'hypophosphite alcalins. Il se forme, avec un bon rendement, un seul corps, qui est le phénacyl-9 phényléthynyl-10 anthracène, IX, $C_{30}H_{20}O$, jaune, F_{inst} 271-272°. C'est un isomère de VI et il s'en différencie nettement par ses propriétés : ses solutions sont fluorescentes, il donne une oxime ($C_{30}H_{21}ON$, F_{inst} 246-247°) et l'hydratation par SO_4H_2 dilué par l'acide acétique donne le phénacyl-9 phénylacétyl-10 anthracène, II, $C_{30}H_{22}O_2$, F_{inst} 222-223°.



On peut expliquer la formation de IX en supposant que la réduction de III commence par une ouverture hydrolytique du cycle de l'ester. L'hydroxyle énolique libéré s'isomériserait immédiatement en une fonction cétonique, ce qui donnerait l'ester acide de cétol VIII, qui serait réduit en monocétone IX suivant un processus voisin de celui qui a été proposé antérieurement pour une réduction fournissant un analogue de IX ([4]).

([3]) G. Rio, *Ann. Chim.*, ibid, p. 193.
([4]) G. Rio, *Ann. Chim.*, ibid, p. 221.

Afin d'étayer sur des bases solides toutes ces structures, nous avons transformé la cétone IX en un corps déjà connu. La réduction par AlH_4Li donne l'(hydroxy-2' phényl-2' éthyl)-9 phényléthynyl-10 anthracène X*a*, $C_{30}H_{22}O$, F_{inst} 188-189°. Le chlorure de thionyle, dilué par l'éther, en présence de pyridine, permet d'atteindre le dérivé chloré X*b*, $C_{30}H_{21}OCl$, F_{inst} 173-174°. Enfin X*b* traité par la potasse méthylique fournit le styryl-9 phényléthynyl-10 anthracène, XI. Ce corps avait été préparé par réduction du diquinol XII, non isolé, provenant de la réaction de $C_6H_5CH=CHMgBr$ sur la phényl-éthynyl-10 oxanthrone XIII [5]. Ayant constaté des différences de couleur et de fluorescence entre des échantillons provenant des deux modes de synthèse, nous avons repris l'étude de la préparation par la voie magnésienne. Cette dernière conduit toujours à des produits souillés de quantités variables de diacétylénique I, que nous avons pu mettre en évidence par des chromatographies, d'ailleurs laborieuses, et par l'étude détaillée des spectres.

Pur, l'hydrocarbure XI, $C_{30}H_{20}$, obtenu à partir de IX, est jaune orangé, F_{inst} 233-234°; les mélanges de I et XI fondent à des températures intermédiaires entre ceux des corps purs, et même très peu différemment de XI pour des proportions notables de I. Le spectre de XI, à la différence du spectre publié [6] comporte deux bandes nettes vers 3000 Å.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique des nitrosochlorures stilbéniques.* Note (*) de MM. **Roger Perrot** et **Pierre Wodey**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'hydrogénation sous pression, vers 50°, des nitrosochlorures stilbéniques conduit à des α-β diaryléthylamines [1].

Nous avons montré, dans une Note antérieure, qu'à pression et température ordinaires, en présence de nickel de Raney au sein du méthanol, les nitrosochlorures styroléniques sont hydrogénés en amines du type $Ar-CH_2-CH_2-NH_2$, alors que les nitrosochlorures stilbéniques peu solubles restent pour ainsi dire inaltérés [2].

Disposant d'une installation d'hydrogénation sous pression, nous avons modifié notre mode opératoire. Nous sommes parvenus à un résultat en opérant dans le méthanol sous une pression de 50 à 60 atm, vers 50°, température à

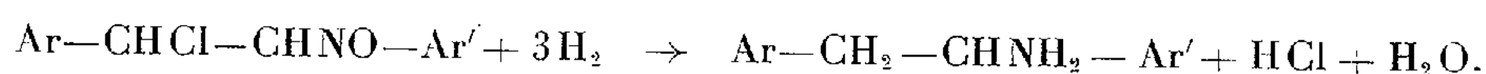
---

(5) G. Rio, *Ann. Chim.*, ibid, p. 189.
(6) G. Rio, *Ann. Chim.*, ibid, p. 245 et 254.

(*) Séance du 20 décembre 1954.
(1) R. Perrot et P. Wodey, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 797.
(2) R. Perrot et R. Holbein, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2617.

laquelle les nitrosochlorures stilbéniques, plus stables que les nitrosochlorures styroléniques, sont relativement peu altérés par le méthanol.

Une opération porte généralement sur 1 à 3 g de matière, 5 g de nickel et 50 cm³ de méthanol. Après 2 à 3 h d'agitation il reste parfois des grumeaux de nitrosochlorure n'ayant pas réagi. Le mélange réactionnel est filtré et la solution à peine alcaline est analysée dans le but d'établir le bilan de la réaction d'après la teneur en ions Cl^- et Ni^{++}. Il y a en effet à la fois hydrogénolyse de l'atome de chlore, réduction du groupe nitroso (ou oxime) en amine et attaque du catalyseur :



$$Ar-CHCl-CHNO-Ar' + 3H_2 \rightarrow Ar-CH_2-CHNH_2-Ar' + HCl + H_2O.$$

On acidifie très légèrement la solution par de l'acide chlorhydrique dilué et évapore le méthanol. Le résidu renferme du chlorhydrate d'amine, du chlorure de nickel et une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, constituée par le carbure $Ar-CH_2-CH_2-Ar'$ facile à isoler quand il cristallise bien. L'un de nous a déjà montré que les nitrosochlorures du stilbène et du paraméthylstilbène peuvent abandonner par chauffage modéré, en présence ou non de solvant, une certaine quantité de NOCl en régénérant le carbure éthylénique. L'évolution ultérieure du système dépend alors des conditions opératoires (³). Dans le cas actuel, il se forme le carbure à chaîne saturée et, par suite de l'alcoolyse de NOCl, du chlorure de nickel et du chlorure d'ammonium. Il y a donc plus de chlorure que d'amine, de une à deux fois plus.

Les amines sont identifiées par leur dérivé benzoylé que l'on compare à des échantillons préparés par d'autres voies. L'hydrogénation permet donc à la fois de synthétiser des amines et de préciser la structure des composés d'addition du chlorure de nitrosyle aux oléfines. Les formules des nitrosochlorures indiquées plus haut correspondent au cas où Ar = phényle, tolyle, anisyle et Ar' = phényle.

Le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène (diphényl-1.2 propène-1) a été également étudié.

Substances préparées:

Nitrosochlorure du stilbène, F 135-136° déc.; dibenzyle, F 52-54°. N-benzoyl diphényl-1.2 éthylamine, F 177-179° (alcool), identique au dérivé benzoylé de l'amine obtenue par hydrogénation de la désoxybenzoïne-oxime.

On a vérifié que l'hydrogène en présence de nickel est sans action sur le chlorhydrate de diphényléthylamine dans le méthanol à 50° (pas de désamination ni de formation de chlorure de nickel). On a vérifié aussi que si on soumet à l'hydrogénation dans les conditions citées plus haut le chlorhydrate d'amine dans du méthanol additionné de NOCl, on récupère le chlorhydrate accom-

(³) R. PERROT, *Thèse*, Paris, 1939.

pagné de $NiCl_2$ et NH_4Cl mais on n'isole pas de dibenzyle (pas de désamination).

Nitrosochlorure du para-méthylstilbène, F 117-118° déc ; N-benzoyl phényl-1 paratolyl-2 éthylamine-1, F 163-164° (alcool), identique au dérivé benzoylé de l'amine obtenue par hydrogénation du para-xylylidènephénylnitrométhane $CH_3—C_6H_4—CH=C(NO_2)—C_6H_5$.

Nitrosochlorure du para-méthoxystilbène, F 112° déc. ; paraméthoxydibenzyle F 60-61°. N-benzoyl phényl-1 anisyl-2 éthylamine-1, F 188-190° (alcool), identique au dérivé benzoylé de l'amine obtenue par hydrogénation de l'anisylidènephénylnitrométhane.

Nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène, F 104-106° déc.; hydrocarbure liquide, $É_1$ 135-140°, non encore identifié avec certitude. N-benzoyl diphényl-1.2 propylamine-1 $C_6H_5—CH(CH_3)—CH(C_6H_5)—NH—CO—C_6H_5$ fondant vers 150° (N trouvé %, 4,38; calculé %, 4,44). Par cristallisation répétée dans l'alcool, seul l'un des deux diastéréo-isomères a pu être isolé à l'état pur, F 198-199°, identique au dérivé benzoylé de l'amine obtenue par hydrogénation de la méso-méthyldésoxybenzoïne-oxime $C_6H_5—CH(CH_3)—C(NOH)—C_6H_5$.

GÉOLOGIE. — *Les éléments structuraux de l'Himalaya de l'Arun et de la région de l'Éverest (Népal oriental)*. Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

Participant comme géologue (mission du C. N. R. S.) à l'Expédition française à l'Himalaya (Makalu, 1954) organisée par la Fédération française de la Montagne avec la collaboration du Club Alpin français, j'ai pu étudier pour la première fois la partie népalaise de la vallée de l'Arun. Cette rivière prend sa source au Tibet et traverse la chaîne himalayenne de part en part suivant une direction à peu près méridienne. L'Expédition partit de Dharan Bazar dans la plaine du Gange, passa par Dhankouta, Chainpur, Khandbari, remonta la vallée du Barun, affluent de droite de l'Arun et atteignit le pied du Makalu à la frontière du Tibet. Une course complémentaire m'a conduit par le Sud du massif de l'Éverest, à Namché Bazar et Gath dans la vallée de la Dudh Kosi (Solo Kumbu) [1].

Les éléments structuraux rencontrés successivement du Sud au Nord ont été les suivants :

1° *Série de Dharan.* — Elle est constituée par la mollasse tertiaire dite des Siwaliks, qui affleure en un étroit liséré au pied du versant sud du premier chaînon de l'Himalaya.

2° *Série de Sangouri.* — Elle est formée par plusieurs centaines de

---

[1] *Cartes au* 1/253 440e du Survey of India n° 78-1-2.

mètres de phyllades vertes et violacées supportant une épaisse formation de quartzite blanc (500 m) à faciès werfénien-grès bigarrés (grès à dragées, traces de cuivre). Cet ensemble, énergiquement plissé, constitue presque entièrement le premier chaînon entre la plaine du Gange et la vallée de la Tamar.

3° *Série de Dhankouta.* — Celle-ci débute par une lame de gneiss écrasé qui doit se développer vers l'Est en un élément indépendant (écaille inférieure de Dhankouta), puis vient une série tabulaire renversée comprenant de bas en haut : des phyllades graphiteuses (500 m), des micaschistes gris (300 m), des quartzites (100 m), des micaschistes à muscovite (300 m), des micaschistes à deux micas (300 m), enfin des migmatites qui forment la crête de Patribas-Bhirgaon au Nord de Dhankouta.

4° *Série de Légua.* — Elle comprend une semelle de migmatites écrasées différentes de celles de Dhankouta, puis des micaschistes à grenat et amphibole (300 m), des quartzites (100 m), des micaschistes calcareux (300 m), enfin 600 à 700 m de micaschistes gris dont la partie supérieure est fortement écrasée. C'est sur cette série faillée que coule l'Arun entre la région de Dingla au Nord et celle de Munga au Sud.

5° *Série de Tinjuré.* — Dessus repose une épaisse dalle de migmatites, supportant sa propre couverture épimétamorphique (1000 m) : micaschistes à grenat et amphiboles, quartzites, micaschistes gris. Les séries de Légua et de Tinjuré paraissent constituées par un matériel pétrographique identique. Par ailleurs, dans la région de Khandbari semble exister entre les deux séries une écaille dont la couverture affleurerait au col d'Ahale au Nord de Khandbari (écaille inférieure de Tinjuré). Une autre écaille épaisse d'environ 1000 m repose sur la série de Tinjuré dans la région de la Haute Kaswa Khola (écaille supérieure de Tinjuré). Les gorges de l'Arun, depuis la frontière du Tibet jusqu'à la région de Khandbari, sont creusées dans cette série qui constitue également les reliefs à l'Est de la vallée de l'Arun jusqu'aux collines de Tinjuré, au Sud de Chainpur.

6° *Série du Barun.* — Sur la série de Tinjuré repose une formation tabulaire de gneiss ectinites à grenat et sillimanite d'une remarquable monotonie, épaisse de près de 5 000 m. A sa partie supérieure, dans la région du Makalu, existe une passée de migmatites (500 m). Au-dessus vient en continuité une série de micaschistes à biotite avec amphibolites. Dans la vallée de la Dudh Kosi, 40 km plus à l'Ouest, ces mêmes gneiss sont entièrement migmatisés. Les gneiss du Barun constituent les sommets de plus de 7 000 m qui entourent l'Éverest d'assez loin : Pic 3, Pic 6, Pic 41, Cham Lang.

7° *Granite du Makalu.* — La partie supérieure des micaschistes à biotite est injectée par un granite clair à tourmaline, non écrasé (200 à 3 000 m

et plus). Il présente une disposition stratoïde et injecte également la base de la série superposée. Il forme plusieurs sommets proches de l'Éverest : Makalu, Pic 4, Pic 39, Ama Dablam, Kantéga, Pumori.

8° *Série de l'Éverest.* — A la base existent environ 2 000 m de micaschistes noirs, phyllades chloriteuses et cipolin qui forment le Lhotse, le Nuptse et la base de l'Éverest. Au-dessus viennent les couches jaunes du sommet de l'Éverest (200 m) puis une série brune (300 m) visible plus au Nord dans le Changtse; celle-ci supporte en continuité les couches de Lachi datées par des fossiles permo-carbonifères (²).

Le granite du Makalu pose un problème particulier : en effet, il ne constitue pas un élément tectonique indépendant des deux séries qui l'encadrent, puisqu'il les injecte. Par ailleurs, il y a identité pétrographique entre la partie supérieure de la série du Barun et la base de la série de l'Éverest, quoique celle-ci ait été fortement écrasée avant la mise en place du granite. Mais comme on n'y distingue aucune trace nette de tectonique antéalpine, je pense que le granite s'est injecté, postérieurement à une phase tectonique tertiaire, dans une zone de discontinuité mécanique résultant d'un mouvement relatif des phyllades de l'Éverest sur les gneiss du Barun. Ainsi ces deux séries, maintenant séparées par le granite du Makalu n'en auraient constitué initialement qu'une seule, épaisse de 8 à 9 000 m, dont le sommet est permo-carbonifère et la base vraisemblablement précambrienne. Quant au granite du Makalu, il serait tertiaire et postérieur aux premiers mouvements tectoniques.

MM. Poivilliers et Pruvost, à la suite de la communication de M. Bordet présentée par M. Fallot, insistent tous deux sur la nécessité d'adjoindre un topographe au géologue qui accompagnera l'an prochain l'expédition française à l'Éverest.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'argiles bauxitiques dans le Stéphanien de Decazeville.* Note de MM. **Georges Kulbicki** et **Pierre Vetter**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur la bordure Est du bassin de Decazeville, entre le village d'Agnac et la vallée du Lot, on a reconnu un banc de 12 à 15 m d'*argilites rouges*, très ferrugineuses, reposant sur les conglomérats de la base du houiller. Ce banc est recouvert en continuité par une série schisto-gréseuse comprenant quelques filets charbonneux et renfermant une flore fossile du Stéphanien moyen. Les affleurements en sont particulièrement bien visibles au ravin de Fels et près de Roumiguières.

(²) L. R. Wager *in* H. Ruttledge, *Everest*, Londres, 1933.

Les sédiments rutilants ferrugineux ne sont pas rares dans le houiller : on en connaît, en Europe occidentale, en Grande-Bretagne (Etruria Marls), en Sarre et Lorraine (couches d'Ottweiler), à Ronchamp, à Brive, à Carmaux (roche chocolat). Ils sont intéressants du point de vue paléoclimatique; de nombreux auteurs admettent, en effet, que leur coloration indique un climat à tendances tropicales ayant déterminé une altération de type latéritique ([1]), ([2]), ([3]). Toutefois, cette interprétation est seulement basée sur la couleur des sédiments; c'est pourquoi, dans le cas des argilites de Decazeville, nous avons essayé de la préciser par une étude pétrographique détaillée.

Dans les affleurements du ravin de Fels, le niveau rouge comprend trois horizons successifs de 3 à 4 m d'épaisseur chacun.

1. A la base, la roche-mère est encore reconnaissable : un grès argileux micacé renfermant localement de gros blocs de roches cristallines. La structure de ces blocs est parfois assez bien conservée, et l'on retrouve, notamment, des micaschistes et des roches éruptives porphyroïdes. Les silicates y sont kaolinisés, sauf les micas blancs, en général peu altérés, et quelques cristaux de feldspaths épigénisés en gibbsite. Le ciment et les éléments les plus fins sont uniformément transformés en kaolinite chargée d'hématite. L'altération est nettement limitée au mur où l'on passe sans transition à un grès schisteux riche en kaolinite vermiculaire à faciès de leverriérite.

2. Vers le haut, ces produits grossiers sont remplacés graduellement par une argile kaolinique fine et homogène toujours très riche en hématite. Cet horizon est sillonné de nombreuses diaclases remplies de kaolinite secondaire, blanche, bien cristallisée en courts vermicules.

3. A la partie supérieure, l'argile s'enrichit en alumine qui s'individualise en amas oolithiques de petits cristaux de boehmite. L'analyse chimique indique une teneur moyenne en boehmite de 12 %. Par sa texture oolithique et la présence de boehmite, cette roche présente de grandes analogies avec les « bauxitic clays » du Millstone Grit de l'Ayrshire ([4]), bien que ceux-ci soient en moyenne plus alumineux et moins ferrifères.

Au toit, on passe en continuité à des schistes gris-vert kaoliniques, parfois imprégnés à leur base par de la limonite remaniée, puis aux schistes gréseux fossilifères.

([1]) W. J. JONGMANS, *C. R. Congrès géol. intern. Alger*, Sect. II, fasc. II, 1952, p. 49-64.

([2]) G. MATHIEU, *Géol. appl. et prosp. min.*, 2, 1949, p. 1.

([3]) G. MATHIEU, *C. R. IIIe Congrès Ét. Strat. et Géol. du Carbonifère*, Heerlen, 2, 1951, p. 443-452.

([4]) J. DE LAPPARENT, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 58, nos 5-6, 1935, p. 246-267.

Origine.	Horizon.	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	TiO_2.	Perte au feu.
Roumiguières.........	3	35,4	38,76	12,78	1,48	12,0
Ravin de Fels.........	3	34,2	37,20	14,0	n. d.	11,9
» »	2	38,1	37,10	10,07	»	12,8
» »	1	42,2	34,5	9,08	»	12,8

La libération d'hématite, mais surtout celle de gibbsite et de boehmite, en quantités notables dans le profil, est la preuve indiscutable d'une altération latéritique. Toutefois, la coupe que nous venons de décrire diffère sensiblement de celle d'un latosol normal : en particulier, on trouve de la kaolinite dans l'horizon supérieur où, d'ailleurs, la « cuirasse » est peu développée. On pourrait donc supposer que la formation résulte du simple remaniement de sols antérieurs. Il n'en est rien : l'analyse chimique montre nettement la migration des sesquioxydes vers les horizons supérieurs (on observerait le contraire dans le cas de terres remaniées).

Les formations rutilantes du Stéphanien de Decazeville représentent donc un *latosol jeune, en place*. Celui-ci s'est développé sur des dépôts torrentiels, en bordure du bassin. Cette situation implique, lors de sa formation, l'existence d'une nappe phréatique peu profonde, ce que souligne la limitation brusque de l'altération au mur; d'où un lessivage modéré qui a freiné l'évolution et permis l'accumulation d'opale à la base du profil. D'autre part, la présence de kaolinite dans tous les horizons ne peut s'expliquer que par la brièveté de l'altération, elle-même liée à une courte émersion des sédiments.

Nous n'avons aucune raison de supposer que l'immersion du sol, qui en a assuré la conservation sous d'autres sédiments, indique un changement des conditions climatiques. Aussi, pouvons-nous affirmer qu'au Stéphanien moyen régnait, sur l'Ouest du Massif Central, un climat tropical, chaud et humide à pluies saisonnières.

SÉDIMENTOLOGIE. — *La sédimentation en Loire en grande marée de vive eau.* Note de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Donatien Cot.

L'étude du bouchon vaseux en grande marée et la comparaison avec les résultats déjà obtenus en marée moyenne, les débits du fleuve étant semblables dans les deux cas, explique :

1° l'extension longitudinale et verticale de la turbidité;
2° l'expulsion partielle du bouchon vaseux;
3° l'envasement du Port de Nantes.

Des observations ont été faites en Loire, du 22 au 26 septembre 1953, pendant une grande marée de vive eau. Les conditions fluviales et océaniques étaient les suivantes :

		Débit du fleuve (m³/s).	Coefficient de marée.	Distances cumulées (km).
23 septembre.	Nantes	–	–	0
23 septembre.	Blanzy Ouest	200	110-114	2
22 »	Pellerin-Tillac	160	96-104	15
24 »	La Maréchale	210	117-117	28
25 »	Montoir	225	115-112	46
26 »	Charpentiers (Bouée 1).	205	106- 99	63

Les observations suivantes ont été faites :

Mesures de turbidité : 1 100, faites sur place au néphélomètre Askania Vercke, 93 en laboratoire.

Mesures de courant : 46 au bâton lesté, 546 au courantomètre.

Salinité : 163 dosages à bord, 93 au laboratoire.

Ces mesures mettent en évidence les faits suivants :

1° On peut considérer que le bouchon vaseux s'étend dans toute la zone où la turbidité atteint, à un certain moment de la marée (en flot pour l'amont, en jusant pour l'aval) une valeur nettement supérieure à celle des suspensions venues de la zone amont non soumise à la marée saline ou dynamique.

Pendant la durée des expériences, les teneurs en suspension à Mauves-sur-Loire étaient, en surface, voisines de 0,010 g/1 000 cm³. J'ai limité le bouchon vaseux aux endroits où la turbidité atteint, au fond, 0,050 g/1 000 cm³.

Du 22 au 26 septembre 1953, les plus fortes teneurs en suspensions mesurées aux stations extrêmes étaient :

à l'amont, Blanzy Ouest : 0,270 g/1 000 cm³ en flot;

à l'aval, Passe des Charpentiers : 0,225 g/1 000 cm³ en jusant.

Par conséquent, le bouchon vaseux atteignait Nantes en flot et s'étendait au-delà de la Bouée 1 de la Passe des Charpentiers en jusant. Sa zone de déplacement longitudinal était donc supérieure aux 63 km qui séparent ces deux points.

En juillet-août 1952, pour de semblables débits du fleuve mais avec des coefficients de marée de 75 à 85 (L. Berthois et M. Barbier, 1953) [1], avec les mêmes valeurs de turbidité, on a observé que la zone de déplacement longitudinal du bouchon vaseux était seulement d'environ 40 km.

2° En grande marée, sous l'influence des courants rapides dont les vitesses se stabilisent à mi-flot et à mi-jusant, les particules transportées en suspension sont à peu près également réparties dans une tranche d'eau verticale ; des eaux très turbides s'observent en surface. Par contre, pendant les marées de 75-85 de juillet-août 1952 (*loc. cit.*, 1953) les fortes turbidités étaient presque constamment cantonnées dans la tranche d'eau inférieure.

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1984.

3° Le maximum de turbidité du bouchon vaseux est situé dans la zone de la Maréchale comme en juillet-août 1952 (*loc. cit.* 1953) mais en septembre 1953, sa teneur en suspension, maximum en jusant, a diminué d'environ 2/10e.

A l'amont et à l'aval de cette zone centrale, la turbidité est nettement plus élevée qu'en marée normale (75-85). Les causes suivantes peuvent être invoquées :

a. La décantation des eaux de surface est très nette pendant les étales. Elle débute un peu avant l'immobilisation complète des eaux de surface. Cependant, par suite de l'expansion verticale des eaux turbides, la distance de chute des particules en suspension est augmentée, principalement à l'étale de flot.

b. Les étales étant plus courtes en grande marée qu'en marée normale, les sédiments de la tranche d'eau supérieure n'atteignent pas le fond. Les courants de flot, dont la vitesse augmente très rapidement après l'étale de jusant, s'opposent au dépôt. Leur vitesse atteint fréquemment 1 m/sec. au fond. Ils sont capables de remettre en suspension tous les sédiments fraîchement déposés.

c. En grande marée, les terres basses riveraines du fleuve sont inondées. Lors de l'exondation, en jusant, les eaux érodent le sol et entraînent une énorme quantité de débris. C'est un facteur non négligeable de l'augmentation de la turbidité des eaux. En outre, ces apports végétaux, fournissent une partie de la matière organique des vases.

4° La limite aval du bouchon vaseux, en grande marée, se situe au delà de la Bouée 1 de la Passe des Charpentiers. Il est donc infiniment probable que l'extrémité aval, atteinte par le courant côtier venant du Nord-Ouest, soit définitivement expulsée en mer. C'est peut-être à cette expulsion partielle qu'il faut attribuer la diminution du maximum de turbidité dans la région de la Maréchale.

5° L'extension du bouchon vaseux vers l'amont, en période de grande marée, explique l'envasement du port de Nantes.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Repérage des lenticelles perméables aux gaz à la surface d'un fruit.* Note de M. **Pierre Marcellin**, présentée par M. Raoul Combes.

Une nouvelle méthode de repérage des lenticelles ouvertes est décrite, fondée sur l'absorption suivie du retour à la surface du fruit de petites quantités d'huile, par suite de phénomènes capillaires. La méthode est critiquée et appliquée à un cas particulier : celui de la variation du nombre de lenticelles ouvertes au cours de la maturation d'une variété de poire.

Il est difficile d'apprécier avec certitude la perméabilité des lenticelles aux gaz, que ce soit par examen microscopique ou par action du vide sur les fruits. Tout traitement un peu brutal risque en effet de modifier cette

perméabilité. Nous proposons dans cette Note une nouvelle méthode applicable au fruit entier; elle repose sur la réapparition, à l'extérieur de l'organe, de traces d'huile préalablement absorbées par capillarité dans les discontinuités superficielles.

I. *Mode opératoire.* — On trempe rapidement le fruit dans un bain d'huile minérale fluide (huile Shell Mayoline 250 T). Le liquide pénètre dans les lacunes superficielles. On laisse s'égoutter l'excès d'huile, puis on tamponne le fruit avec du papier Joseph; on complète le séchage avec de la poudre d'alumine sèche répandue sur l'épiderme et rapidement éliminée par brossage léger avec un tampon de coton. Enfin, on apporte à la surface du fruit une nouvelle couche fine et uniforme de poudre d'alumine (ou mieux d'alumine mélangée à du noir Soudan). L'huile d'abord absorbée dans les conduits superficiels des tissus ressort, et de petites taches bien visibles apparaissent sur l'épiderme, au niveau de chaque orifice.

II. *Discussion.* — 1° L'huile pénètre bien dans les lenticelles ouvertes, car il ne sort plus de gaz d'un fruit préalablement huilé dont l'atmosphère interne est mise en légère surpression; 2° l'étalement final de l'huile en surface ne se produit qu'à partir des lenticelles ouvertes car, si l'on applique la méthode décrite à des fruits à l'intérieur desquels on crée une surpression permanente s'opposant à l'entrée d'huile dans les canalicules, aucune tache ne s'observe plus sur l'enduit d'alumine (tableau I).

TABLEAU I.

Variété.	Surpression permanente exercée dans les méats (cm Hg).	Nombre de taches d'huile comptées sur une certaine surface S du fruit.
Boskoop	12	0
	6	1
	0 (*)	> 50
Calville	11,5	0
	5,5	10
	0	> 50

(*) Pas de surpression artificielle; conditions habituelles d'application de la méthode.

3° On peut, à propos des expériences du paragraphe 2, se demander si la surpression appliquée à l'intérieur du fruit ne provoque pas l'ouverture de lenticelles préalablement fermées. Les résultats groupés dans le tableau II permettent de répondre négativement à cette question. Sur une surface délimitée S, les lenticelles visibles à l'œil nu sont comptées, puis les lenticelles ouvertes sont recherchées avec notre méthode et les

lenticelles fermées dénombrées par différence. Les mêmes opérations sont répétées ensuite sur le même fruit soumis, entre les deux séries de comptages, à une surpression interne donnée.

TABLEAU II.

	Première application de la méthode. Lenticelles			Surpression dans les méats (cm Hg).	Deuxième application de la méthode. Lenticelles		
Variété.	repérées.	ouvertes.	fermées.		repérées.	ouvertes.	fermées.
Boskoop.....	25	0	25	4,5	25	0	25
Calville.....	26	0	26	14	26	1	25

C'est évidemment par capillarité que l'huile pénètre dans les lenticelles ouvertes; elle entre donc d'autant plus facilement que le diamètre des orifices est plus faible et que la pression interne est plus basse. En appliquant notre méthode à des fruits que l'on soumet à une surpression interne permanente relativement élevée, on peut donc espérer mettre en évidence uniquement les lenticelles les moins ouvertes; en diminuant la pression interne on reconnaîtra l'emplacement des lenticelles dont les canalicules sont les plus larges. Enfin, le repérage de toutes les lenticelles ouvertes s'observera pour une pression interne inférieure ou égale à la pression atmosphérique.

III. *Précautions à prendre dans l'application de la méthode.* — Au cours du séchage, il faut éviter de frotter la surface du fruit, ce qui risquerait d'ouvrir certaines lenticelles comme le montrent les données du tableau III, relatives à une surface arbitrairement délimitée de l'épiderme, sur des fruits auxquels on applique successivement deux fois de suite la méthode décrite.

TABLEAU III.

Variété.	Première application de la méthode.	Deuxième application (avec essuyage énergique).
Boskoop..............	54 lenticelles fermées	47 lenticelles fermées
Calville..............	26 »	21 »

Notons en outre qu'il faut utiliser une poudre bien sèche et qu'il est bon, pendant la formation des taches, si celle-ci est lente, de maintenir le fruit dans un endroit sec.

IV. *Application de la méthode.* — Nous utilisons la méthode décrite ci-dessus pour suivre l'évolution des lenticelles durant les diverses phases de développement des fruits. Des observations sont en cours sur des pommes et des poires de diverses variétés, mais nous disposons déjà de quelques données sur la poire William, à plusieurs stades de son évolution.

Le fruit très vert est très riche en lenticelles largement ouvertes, le fruit jaune ne possède que de rares lenticelles bien ouvertes, tandis que le fruit blet, brun extérieurement, en est à nouveau bien pourvu ([1]).

GÉNÉTIQUE. — *Étude cytogénétique de quelques* Iris Pogocyclus. VI. *Recroisements entre* Pogocyclus *tétraploïdes et* Pogoniris nains. Note (*) de M. **Marc Simonet**, présentée par M. Louis Blaringhem.

De nouveaux *Pogocyclus intermédiaires* sont signalés; l'un d'eux résulte d'un doublement chromosomique ♀; l'*I. Capitola*, *Pogocyclus* $4n$, est pour la première fois uni aux *Pogoniris nains*. L'analyse du comportement méiotique de l'*I. Jurensis*, croisement en retour ♀ de l'*I. Zwanenburg*, montre une forte diminution des éléments univalents et une amélioration notable de la qualité des pollens.

Les Iris *Pogocyclus*, hybrides entre *Oncocyclus* et *Pogoniris*, ont une réelle valeur horticole, notamment ceux réalisés à partir des *Pogoniris grands* tétraploïdes. Leur amélioration se poursuit si activement qu'une nouvelle race des *Iris* est en voie de création. Ces résultats ont pu être acquis grâce à un accroissement notable de la fertilité des descendants directs des hybrides F_1 et aussi grâce à l'obtention de *Pogocyclus grands* tétraploïdes totalement ♂ fertiles ([1]). Ce sont de véritables amphidiploïdes, à $2n = 44$, dont les gamètes ($n = 22$) possèdent deux stocks haploïdes, l'un *Oncocyclus* ($n = 10$) et l'autre *Pogoniris* ($n = 12$).

Les *Oncocyclus* (*I. susiana*, $n = 10$) ont été aussi unis aux *Pogoniris nains* (*I. pumila*, $n = 16$ et *chamaeiris*, $n = 20$), tel notre *I. Provençal* (*I. chamaeiris cyanea*×*susiana*) à $2n = 30$ ([2]). Nous avons pu aussi allier les *Pogocyclus grands* (*Ibmac* et *Capitola*) avec les *Pogoniris nains* et obtenir des *Pogocyclus intermédiaires*. A partir de l'*I. Ibmac*, nous avons déjà obtenu *Gargali* (*I. pumila*×*Ibmac*) à $2n = 38$, *Guitare* et *Ripeau* (*I. chamaeiris cyanea* et *lutea*×*Ibmac*) à $2n = 42$ (♀$n = 16 +$ ♂$n = 22$: $2n = 38$ et ♀$n = 20 +$ ♂$n = 22$: $2n = 42$) ([3]). De plus, nous avons suggéré ([4]) que l'hybride de Denis (1912), l'*I. Zwanenburg*, à $2n = 42$, provient de cette même combinaison *I. chamaeiris lutea*×*Ibmac*.

Dans la présente Note, nous nous proposons de faire connaître quelques nouveaux *Iris Pogocyclus intermédiaires* et le résultat des analyses méio-

---

([1]) Le nombre de lenticelles ouvertes varie donc dans le même sens que la concentration du gaz carbonique des méats, dans la même variété (*cf.* R. Ulrich, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 98, 1951, p. 134).

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Bull. Biol. France et Belgique*, 69, 1935, p. 178.

([2]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1247.

([3]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1581.

([4]) *XIII*^e *Congrès International d'Horticulture de Londres*, 2, 1952, p. 751.

tiques effectuées chez certains d'entre eux. Sans difficulté nous avons refait le croisement des *Pogoniris nains* (*I. chamaeiris*) par les *Pogocyclus* $4n$, en substituant l'*I. Capitola*, très décoratif et très vigoureux, à l'*I. Ibmac : I. chamaeiris Socrates* × *Capitola* et *Olbiensis alba major* × *Capitola*. Dans le premier cas, sur deux plantes, l'une est à $2n = 41$, l'autre à $2n = 42$; dans le second cas, la seule plante en culture est à $2n = 42$ (♀ $n = 20$ + ♂ $n = 22$: $2n = 42$).

Beaucoup plus précoce, l'*I. Ibmac* ($n = 22$) a permis d'associer les *Pogoniris nains* et les *Pogocyclus nains*, très hâtifs, aux *Pogocyclus* $4n$. Ainsi, l'*I.* (*pumila lutea* × *chamaeiris lutea*) $2n = 36$ × *Ibmac* est à $2n = 41$ et l'*I. Provençal* (*chamaeiris cyanea* × *susiana*) $2n = 30$ × *Ibmac* à $2n = 50$. Dans ces recroisements, ce sont des ovules à $2n = 19$ et $2n = 28$ qui ont été fonctionnels (♀ $n = 19$ + ♂ $n = 22$: $2n = 41$ et ♀ $n = 28$ + ♂ $n = 22$: $2n = 50$). Nous avons encore étudié l'*I. Jurensis* (*chamaeiris lutea* × *Zwanenburg*) qui est à $2n = 48$. Obtenu par Letorey (1937), c'est un hybride entre *Pogoniris nains* et *Pogocyclus intermédiaires* qui correspond exactement au croisement en retour de l'*I. Zwanenburg* (*chamaeiris lutea* × *Ibmac*) avec son parent ♀.

Enfin, nous avons effectué l'analyse du comportement méiotique des *I. Guitare* et *Jurensis*; nous complétons celle de l'*I. Zwanenburg* (5) avec un matériel plus abondant. Les *I. Guitare* et *Zwanenburg* à $2n = 42$ montrent à la métaphase hétérotypique des univalents (12-22) et des éléments conjugués : bivalents (5-14), trivalents (0-5), tétravalents (0-1) et pentavalents (0-1). Nous trouvons, en moyenne, par 50 cellules, respectivement 16,2 et 17,0 univalents, 9,7 et 10,3 bivalents, 1,9 et 1,2 trivalents, 0,1 tétravalents et 0,06 pentavalents, c'est-à-dire 25,8 et 24,9 éléments conjugués pour 11,7 et 11,6 configurations chromosomiques, souvent hétéromorphes. On retrouve les mêmes éléments chez l'*I. Jurensis*, mais le mode de conjugaison est différent. En moyenne, par 25 cellules, nous trouvons 10,5 univalents, 14,2 bivalents, 1,5 trivalents, 1,0 tétravalents, 0,04 pentavalents et hexavalents, soit 37,3 éléments conjugués pour 16,7 configurations chromosomiques.

Les recherches actuelles nous ont permis d'observer un nouvel exemple de doublement chromosomique d'origine ♀ chez l'*I. Provençal* (*chamaeiris* × *susiana*) $2n = 30$ × *Ibmac* $n = 22$; dans ce cas, c'est un ovule à garniture chromosomique somatique déficiente pour deux éléments ($2n = 28$ au lieu de $2n = 30$) qui a pu être fécondé (♀ $2n = 28$ + ♂ $n = 22$: $2n = 50$). Ce doublement chromosomique doit être une conséquence des anomalies de la méiose observées chez l'*I. Provençal* (2), anomalies qui se traduisent par un très faible accouplement chromosomique susceptible d'aboutir à

(5) *Journ. Soc. Nat. Hort. France*, 2, 1929, 6e série, p. 455.

la formation de « noyaux de restitution » à nombres chromosomiques non réduits.

Quant aux résultats des analyses méiotiques des *I. Guitare* et *Zwanenburg* à $2n = 42$ (♀ $n = 20$ + ♂ $n = 22$ $(10 + 12)$: $2n = 42$) ils sont tout à fait comparables à ceux que nous avons déjà fait connaître chez l'*I. Ripeau* (*chamaeiris lutea*×*Ibmac*) de même combinaison hybride (3). Dans ces hybrides ce sont les 32 éléments *Pogoniris* (20 ♀ + 12 ♂) qui se conjuguent comme le font les chromosomes des hybrides à $2n = 32$ réalisés entre *Pogoniris grands* et *nains*. Chez l'*I. Jurensis*, le croisement en retour ♀, a amélioré le processus méiotique observé chez l'*I. Zwanenburg*, le nombre des chromosomes inappariés est notablement moins élevé (10,7 au lieu de 17,0). Il s'ensuit que le pollen de ce bel hybride, à grandes fleurs, globuleuses, uniformément jaune clair, contient 75-80 % de grains bien conformés alors que celui de l'*I. Zwanenburg* n'en renferme que 15 à 20 %.

Notons enfin que les *I. chamaeiris*×*Capitola* sont inédits; c'est la première fois que ce très beau *Pogocyclus* 4n est allié aux *Pogoniris nains*.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche du d-quercitol chez quelques Fagacées et autres plantes.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le *d*-quercitol $C_6H_{12}O_5$ a été découvert par Dessaignes en 1851 dans le *Quercus robur* L. et retrouvé par Bräutigam en 1898 dans le *Q. Suber* L. Le présent travail a pour but de rechercher cet itol chez d'autres *Quercus* et plantes voisines, puis chez quelques plantes appartenant à plusieurs familles où il a également été signalé.

J'ai utilisé les méthodes d'extraction déjà décrites pour la recherche du pinitol et du québrachitol (1); l'extrait acétonique a été traité par l'alcool à 95° où cristallise le saccharose, puis par l'alcool à 75° où cristallise le quercitol. Ce dernier a été identifié par son point de fusion 235° et dans certains cas par son pouvoir rotatoire ($\alpha_D = +24°$).

1. *Fagacées.* — Le *d*-quercitol a été isolé des feuilles de tous les *Quercus* examinés, soit 33 espèces (2) qui se classent comme suit :

1° Cyclobalanopsis Prantl (Chênes d'Asie orientale) : *Q. cuspidata* Thunb. (*Pasania c.* Thunb., *Castanopsis c.* Schottky); *Q. glabra* Sieb. et Zucc. (*Pasania g.* Oerst.); *Q. gilva* Bl.; *Q. myrsinæfolia* Bl.; *Q. glauca* Thunb.

2° Erythrobalanus Spach (Chênes d'Amérique du Nord) : *Q. Phellos* L.;

(1) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1842; 227, 1948, p. 85 et 225.

(2) La plupart des *Quercus* m'ont été fournis par les Établissements Vilmorin, et les plantes exotiques par les Serres du Muséum.

Q. imbricaria Michx.; *Q. nigra* L.; *Q. marilandica* Muenchh.; *Q. ilicifolia* Wangh.; *Q. rubra* L.; *Q. velutina* Lam.; *Q. coccinea* Wangh.; *Q. palustris* Duroi.

3° Lepidobalanus Endl. (Chênes d'Europe, d'Orient, etc.) : *Q. castaneæfolia* C. A. Mey.; *Q. acutissima* Carr.; *Q. libani* Oliv.; *Q. trojana* Webb.; *Q. Ægilops* L.; *Q. macrolepis* Kotschy; *Q. Cerris* L.; *Q. coccifera* L.; *Q. Pseudo-Suber* Santi; *Q. Ilex* L.; *Q. Haas* Kotschy; *Q. pubescens* Willd.; *Q. pedunculata* Ehrh.; *Q. sessiliflora* Salisb.; *Q. lobata* Née; *Q. macrocarpa* Michx.; *Q. bicolor* Willd.; *Q. glandulifera* Bl.; Q. *mongolica* Fisch.

Les rendements ont été très variables : *Q. imbricaria, Q. ilicifolia, Q. macrocarpa*, 1 à 2 % sec; *Q. myrsinæfolia, Q. Phellos*, 0,80; *Q. coccinea, Q. coccifera* étaient très pauvres.

Les rameaux renferment moins de quercitol que les feuilles. Comme l'épuisement d'une poudre sèche d'écorces fournit surtout du saccharose, j'ai utilisé la méthode avec fermentation et défécation plombique qui a permis d'extraire le quercitol des rameaux de toutes les espèces examinées : *Q. cuspidata, Q. myrsinæfolia, Q. Phellos, Q. ilicifolia, Q. palustris, Q. castaneæfolia, Q. Ilex, Q. macrocarpa*. Il a également été extrait des racines et chatons mâles de *Q. pedunculata*, des cupules et glands de *Q. macrolepis* et *Q. Haas*.

Ainsi rencontré dans toutes les espèces et tous les organes étudiés, le quercitol apparaît comme un élément caractéristique de la biochimie des *Quercus*. Il établit une liaison entre les trois sous-genres, rapprochant en particulier les *Pasania* et Cyclobalanopsis de toutes les autres espèces qui sont des Eu-Quercus (A. Camus).

Par contre, les Fagacées voisines semblent en être dépourvues. Espèces examinées : *Fagus silvatica* L., *F. s.* var. *atropunicea* West., *F. lucida* Rehd. et Wils., *F. Engleriana* Seem., *Castanea dentata* Borkh., *C. mollissima* Bl., *C. sativa* Mill., *C. s.* var. *asplenifolia* Loud. Les feuilles de *C. mollissima* ont fourni une faible quantité d'inositol (présence déjà connue chez *C. sativa*). Les rameaux et feuilles de *F. silvatica* ont permis d'obtenir un itol (F 220°), en quantité insuffisante pour l'identification.

Schulze et Frankfurt (1895) avaient indiqué l'absence de saccharose dans les feuilles de *Quercus robur* et *Fagus silvatica*. Or, la méthode biochimique de Bourquelot appliquée à quelques espèces a révélé la présence d'une quantité importante de saccharose. Celui-ci a été obtenu cristallisé à partir des feuilles de *Q. Phellos, Q. imbricaria, Q. marilandica, Q. ilicifolia, Q. trojana, Q. Cerris, Q. lobata, Q. macrocarpa, Q. glandulifera, F. silvatica, C. sativa*.

2. *Autres familles*. — Divers auteurs ont rencontré le *d*-quercitol dans plusieurs familles : Palmiers (*Chamærops humilis* L.), Ménispermacées (*Tiliacora racemosa* Colebr., *Triclisia Gilletii* Staner, *Cissampelos Pareira*

L., *Legnephora Moorii* Miers), Magnoliacées (*Talauma mexicana* G. Don), Myrtacées (*Eugenia Jambolana* Lam.), Myrsinacées (*Myrsine africana* L., *M. semiserrata* Wall., *Embelia Ribes* Burm.), Sapotacées (graines d'*Achras Sapota* L., de *Mimusops Elengi* L., de *Butyrospermum Parkii* Kotschy), Loganiacées (*Strychnos toxifera* Schomb.).

J'ai examiné quelques plantes appartenant à chacune de ces familles : le *d*-quercitol a seulement été isolé des feuilles d'*Achras Sapota*, *Mimusops Elengi* et *M. caffra* E. Mey. (Sapotacées), des tiges et feuilles de *Cocculus trilobus* DC. et *C. laurifolius* DC. (Ménispermacées). Il semble surtout répandu chez les Ménispermacées (cependant, le *Menispermum canadense* L. n'en a pas fourni). Dans les autres familles, il ne caractérise pas des groupes botaniques étendus; on le rencontre seulement dans des genres ou espèces isolés. Ainsi, il a été recherché sans succès dans le *Chamærops excelsa* Thunb. et une dizaine de Palmiers voisins (genres *Trachycarpus*, *Rhapis*, *Corypha*, *Livistona*, *Erythea*, *Washingtonia*, *Phoenix*); les feuilles de tous ces Palmiers ont fourni du saccharose à l'état cristallisé.

En résumé, le *d*-quercitol a été isolé de tous les *Quercus* étudiés (33 espèces) des feuilles d'*Achras Sapota* et de deux *Mimusops* (Sapotacées), des tiges et feuilles de deux *Cocculus* (Ménispermacées).

PHYSIOLOGIE. — *De l'action métabolique des glucides de structure.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Les glucides de structure accroissent l'utilisation de Ca. Pour l'un d'eux, le *l*-xylose, cette action ne s'explique pas, comme on le fait pour le lactose, par l'acidification fermentaire du milieu intestinal, le *l*-xylose n'étant pas utilisé par la flore intestinale. L'action du *l*-xylose est métabolique. Il est probable que le lactose et les autres glucides de structure jouent ce même rôle métabolique favorable à l'ossification.

Une étude de l'influence des glucides sur l'utilisation du calcium par le jeune Rat nous a conduit à les classer en glucides énergétiques, faiblement actifs, et en glucides de structure dont l'action se manifeste dans un sens favorable à l'ossification par l'utilisation d'une forte proportion du Ca de la ration. Dans les glucides de structure, nous rangeons divers corps dont la signification demeurait jusqu'ici mal connue : le lactose, le galactose, les *d*- et *l*-xyloses, les *d*- et *l*-arabinoses [1]. Parmi ces glucides, seul, le lactose a fait l'objet d'études approfondies qui ont montré, en toutes circonstances — rachitisme, croissance, lactation, parathyroïdectomie — l'activité de ce glucide sur le métabolisme calcique. A propos du mode d'intervention du lactose sur ce métabolisme, deux théories s'opposent : une théorie classique, qui se rattache aux conceptions de Metchnikof

[1] *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.

relatives à l'importance des fermentations lactiques dans l'intestin, théorie selon laquelle le lactose, en provoquant l'acidification fermentaire du milieu intestinal, favorise l'absorption calcique; une théorie personnelle d'après laquelle l'absorption du Ca étant télécommandée par le métabolisme osseux, le lactose joue un rôle métabolique particulier.

Les glucides de structure existent à l'état naturel, à l'exception du *l*-xylose. Ce glucide de synthèse est-il utilisé par la flore intestinale ?

Un volume de 25 cm³ d'une dilution au dixième d'un bouillon de viande peptoné et salé de formule classique contient, à la concentration de 2 mg/cm³ l'un des neuf glucides suivants : glucose, maltose, saccharose, lactose, galactose, *d*- ou *l*-xylose, *d*- ou *l*-arabinose. Ces milieux sont utilisés en aérobiose ou en anaérobiose, cette dernière condition étant réalisée par ébullition et adjonction immédiate d'huile de vaseline. L'ensemencement est fait au moyen d'une suspension du contenu du cœcum ou du gros intestin de rats sacrifiés au moment de l'ensemencement. Dans une première série d'essais, l'ensemencement est réalisé au moyen d'une suspension épaisse trois fois plus concentrée que celle utilisée dans de seconds essais. Après un séjour de 24 h dans une étuve à 37°, les glucides sont dosés dans les différents milieux.

Les résultats obtenus diffèrent peu, pour un glucide donné, que l'ensemencement provienne du cœcum ou du gros intestin, que la culture soit réalisée en aérobiose ou en anaérobiose. De ce fait, les valeurs rapportées dans le tableau, valeurs relatives aux fermentations réalisées en aérobiose par la flore du cœcum, représentent bien l'ensemble des résultats obtenus. Pour chacun des glucides, les résultats de la fermentation sont indiqués, selon l'importance de l'ensemencement, par la quantité de glucide retrouvée après culture. Dans les deux dernières colonnes du tableau figurent les pourcentages de glucides non fermentés.

	Glucide (en mg par cm³ de milieu).			Pourcentage de glucide non fermenté.	
		Retrouvé.			
Glucides.	Ajouté.	Ensemencement dense.	Ensemencement léger.	Ensemencement dense.	Ensemencement léger.
Glucose	2	0	0	0	0
Maltose	2	0	0	0	0
Saccharose	2	0	0,28	0	14
Lactose	2	0	0	0	0
Galactose	2	0	0,64	0	32
d-xylose	2	0	0,52	0	26
l-xylose	2	2,03	2,06	101	103
d-arabinose	2	1,84	2,02	92	101
l-arabinose	2	0	0,60	0	30

Dans le cas d'un ensemencement abondant, sept des neuf glucides ont complètement disparu. Le *d*-arabinose n'a été fermenté que dans une faible proportion. Le *l*-xylose n'est absolument pas utilisé par la flore intestinale. Pour un ensemencement plus discret, les résultats sont plus nuancés. Le glucose, le maltose, le lactose et, à un moindre degré, le saccharose, sont aisément utilisés par les bactéries intestinales. Le galactose, le *d*-xylose et le *l*-arabinose disparaissent partiellement, tandis que le *l*-xylose et le *d*-arabinose demeurent inattaqués.

Afin de créer les conditions les plus favorables à l'utilisation microbienne du *l*-xylose, un nouvel essai, calqué sur les premiers, est réalisé, à partir de milieux renfermant du glucose, du lactose, du *l*-xylose ou du *d*-arabinose, par ensemencement abondant au moyen de contenus du cœcum ou du gros intestin de rats adaptés, depuis une semaine, à la présence de 10 % de *l*-xylose dans leur régime. Dans ces conditions, le glucose et le lactose disparaissent totalement; 30 % du *d*-arabinose sont utilisés; la proportion de *l*-xylose retrouvée est si élevée — en moyenne 98,5 % — que nous pouvons affirmer que ce glucide n'est pratiquement pas utilisé par la flore intestinale.

L'activité du *l*-xylose sur l'utilisation de Ca ne peut s'exercer par l'intermédiaire de fermentations intestinales acidifiantes. Comme ce glucide disparaît dans l'organisme du Rat [1], nous devons conclure qu'il est utilisé par des voies métaboliques particulièrement favorables à l'ossification. Le fait que, parmi les glucides de structure qui possèdent en commun la faculté d'accroître l'utilisation de Ca, le *l*-xylose ne puisse manifester cette propriété que par une action métabolique directe, plaide fortement pour l'existence de voies métaboliques appropriées à l'ossification, voies qu'empruntent préférentiellement le lactose et les autres glucides de structure.

ENTOMOLOGIE. — *Les variations de la longueur des stylets buccaux chez le neosistens du* Chermes viridanus (*Homopt. Chermesidæ = Adelgidæ*). Note (*) de M. **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit dans ses grandes lignes, le cycle du *Chermes viridanus* dans la région parisienne. Nous nous proposons ici de donner des précisions sur les variations observées chez la forme « *sistens* » de cette espèce. On sait en effet que chez les espèces du genre *Chermes*, les différentes phases du polymorphisme sont caractérisées morphologiquement par la

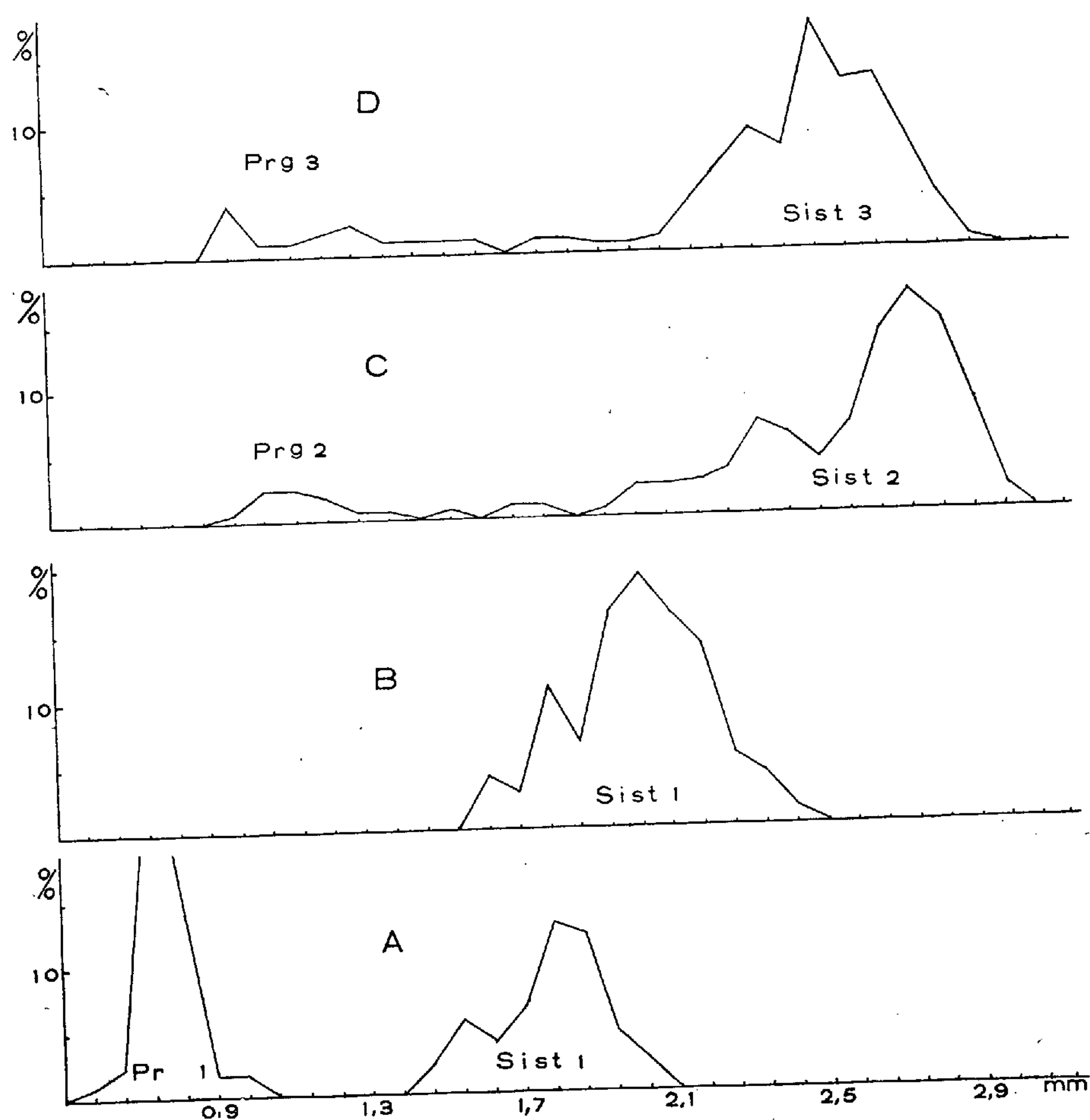
(*) Séance du 20 décembre 1954.

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 945.

distribution des plaques tégumentaires et par la longueur des stylets buccaux de leurs larves primaires.

C'est l'irrégularité individuelle de ce dernier caractère chez les *neosistentes* du *Chermes viridanus* qui nous a conduit à entreprendre l'étude systématique de sa variation en fonction de l'origine des individus considérés. Nous avons en effet montré dans la publication précitée, que les sistentes d'une population naturelle en hivernation au premier stade, peuvent avoir trois origines parentales différentes.

Elles proviennent, soit des sistentes de l'année précédente (Sist. 1), soit des ailés de première génération (Sist. 2), soit enfin des ailés de deuxième génération (Sist. 3).



Pourcentage de fréquence des diverses longueurs de stylets chez *Chermes viridanus* : A = descendance, des sistentes de l'année précédente, éclosion des larves du 5 mai au 13 mai. B = descendance des sistentes de l'année précédente, éclosion des larves du 4 juin au 11 juin. C = descendance des ailés de 1re génération, éclosion des larves du 15 juin au 25 juin. D = descendance des ailés de 2e génération, éclosion des larves du 25 juillet au 3 août (dates valables pour la région parisienne seulement).

Nous avons donc cherché à savoir si les différences de longueur des stylets des larves primaires de la forme sistens n'étaient pas caractéristiques de leur origine. Pour mener à bien cette étude, nous avons placé dans des isoloirs de verre des adultes de chacune de ces trois catégories parentales avec leurs œufs et nous avons récolté la totalité de leur descendance. Les larves primaires ont été montées entre lame et lamelle et leurs stylets, dessinés à la chambre claire, ont été mesurés au curvimètre. Nous donnons ci-dessous les courbes de distribution des longueurs observées pour chacune des populations de ces larves primaires. La première catégorie parentale (sistentes de l'année précédente) a été répartie en deux lots selon la date de réveil des parents. La descendance du premier lot (A, éclosion du 5 mai au 13 mai) a donné un pourcentage élevé de néoprogredientes (*Prg.* 1) (²) alors que le second lot (B, éclosion du 4 juin au 11 juin) n'a donné que des sistentes. Les *progredientes* (*Prg.* 1, *Prg.* 2, *Prg.* 3) ont été portés sur ces graphiques afin de donner une idée exacte des populations étudiées.

La comparaison de ces courbes de distribution montre un accroissement continu de la longueur des stylets des neosistentes en fonction de la date de leur naissance depuis le printemps jusqu'en fin juin, puis une stabilisation chez la descendance des ailés de première génération. C'est ainsi que le maximum de fréquence qui est à 1 780$^{\mu}$ en mai, passe à 2 020$^{\mu}$ au début de juin puis à 2 740$^{\mu}$ en fin juin. Cet allongement des stylets semble lié d'avantage à la date de naissance de l'insecte qu'à la nature des parents (aptères ou ailés) comme en témoignent les deux lots A et B tous deux issus de sistences de l'année précédente.

Remarquons également que, si l'on considère l'ensemble de toutes les générations de *Chermes viridanus* qui se succèdent au cours de la saison, on observe tous les intermédiaires entre les stylets courts des Prg. 1 (600$^{\mu}$) et les plus longs des stylets des sistentes (2 980$^{\mu}$).

D'après nos observations, nous pouvons préciser qu'au printemps, ce sont les sistentes à stylets courts (1 680$^{\mu}$ à 2 160$^{\mu}$ qui rompent les premiers leur diapause.

Notons enfin que si aucune observation de ce genre n'a été signalée chez les *Chermes*, un phénomène tout à fait comparable a été décrit chez les radicicoles du *Phylloxera vastatrix* par Grassi et Foa (³).

(²) Ces larves progredientes (*Prg.* 1) donneront les ailés de première génération, souche des *Sist.* 2, et d'une autre série de progredientes (*Prg.* 2) lesquels deviendront les ailés de deuxième génération, souche des *Sist.* 3, et des *Prg.* 3.

(³) *Rendic. Acc. Lincei.*, 17, fasc. 12, 1908, p. 753-760.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle endocrinien du tissu nourricier dans le testicule des Crustacés Isopodes terrestres.* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

Le tissu nourricier du testicule des Oniscoïdes présente des transformations cycliques en rapport avec la gamétogenèsé. Dans les greffons testiculaires responsables de la masculinisation des ♀ implantées, les gonies ont disparu au bout de cinq mois : le tissu nourricier subsiste seul et doit donc être considéré comme le producteur d'hormone mâle.

L'existence, dans le testicule des Oniscoïdes, d'un tissu endocrinien sécrétant une hormone sexuelle mâle a été démontrée par des expériences d'implantation testiculaire réalisées par de Lattin et Gross [1] sur *Oniscus asellus* et, par moi-même [2], [3] sur *Oniscus asellus, Porcellio dilatatus, P. lævis, Armadillidium nasatum.* J'ai étendu depuis ces résultats à *Armadillidium vulgare* Latr.

Il restait à préciser la nature du tissu endocrinien parmi les deux tissus testiculaires : le tissu germinal et le tissu nourricier, ce dernier étant très comparable au tissu de Sertoli des Vertébrés.

Tuzet et Bessière [4] ont montré que les follicules testiculaires de *Porcellio lævis* présentent une couche bordante de cellules nourricières dont l'aspect varie selon les stades de la spermatogénèse. L'étude de ces organes chez la même espèce, complétée par celle de *P. dilatatus* et *Armadillidium vulgare* m'a permis de confirmer et de compléter cette observation.

La spermatogénèse a l'allure d'un phénomène cyclique qui s'accomplit rarement de façon synchrone dans les trois follicules de chaque gonade. Par ailleurs dans un même follicule il est fréquent d'observer une succession de phases d'une extrémité à l'autre. Une même série de coupes peut ainsi révéler l'ensemble des transformations histologiques :

a. Dans les follicules en pleine activité les spermatocytes de premier et deuxième ordre peuvent remplir entièrement plus du tiers distal. Ils refoulent alors le tissu nourricier à la périphérie, tandis que subsistent seulement entre eux les mailles d'un stroma conjonctif. Les noyaux des cellules nourricières sont petits, ovoïdes, souvent isolés et collés à la paroi du follicule. Les 2/3 antérieurs du follicule sont généralement occupés par des paquets de spermatides âgées et de spermatozoïdes, sans qu'on puisse observer de stades de transition, ce qui témoigne de l'existence

---

(1) *Experientia*, 9, 9, 1953, p. 338-342.
(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2030.
(3) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 321.
(4) *Ann. Sc. Nat., Zoologie*, 11, fasc. 13, 1951, p. 453-464.

d'arrêts entre les poussées spermatogénétiques. L'aspect du tissu nourricier est très différent : il s'est développé de façon centripète en faisceaux syncytiaux disposés comme les rayons d'une roue. Ses noyaux sont étirés et sont associés à des paquets de gamètes en voie de maturation. Ce même aspect s'observe également quand le follicule est plein de jeunes spermatides; celles-ci se répartissent alors entre les piliers rayonnants du tissu nourricier.

b. Dans les follicules en faible activité on peut observer l'épithélium germinatif à la périphérie de la partie distale du follicule. Le tissu nourricier remplit alors de ses mailles la presque totalité de la lumière du follicule. Ses noyaux sont de taille moyenne, ovoïdes ou allongés. Ils présentent souvent des figures d'amitose, surtout dans la partie médiane du follicule, ce qui a pour effet de transformer la structure rayonnée précédente en une couche bordante pluristratifiée et syncytiale à stroma abondant, où les cellules germinales sont rares ou même totalement absentes.

On assiste donc dans le follicule à une alternance d'expansion des deux tissus : germinatif et sertolien, ce dernier étendant son stroma conjonctif dès que la lumière du follicule est libre de gamètes. La poussée centripète du tissu sertolien est marquée par l'étirement de ses noyaux et semble en rapport avec la nutrition des spermatides, tandis que la multiplication nucléaire amitotique paraît surtout correspondre à une phase de repos sexuel.

J'ai étudié par la méthode des coupes sériées les greffons testiculaires responsables de la masculinisation des ♀, en les prélevant au bout d'un temps d'implantation variant de 1 à 5 mois.

Les greffons se referment par prolifération du tissu pariétal.

— Chez les greffons jeunes implantés en cours de gamétogénèse intense, la spermatogénèse subsiste. Celle-ci s'arrête rapidement et, faute d'une évacuation des spermatozoïdes, on assiste à leur dégénérescence qui se traduit par la formation de gros blocs de chromatine intensément colorables. Cette dégénérescence inhibe le développement du tissu nourricier qui ne subsiste qu'à la périphérie. Les ♀ implantées avec de tels greffons présentent une masculinisation faible des caractères sexuels secondaires, généralement limitée à un début de différenciation des pléopodes copulateurs. Ce résultat témoigne de l'existence de seuils d'action de l'hormone mâle.

— Chez les greffons les plus âgés (4 à 5 mois) implantés en période de repos sexuel, les gonies ont disparu. Le tissu nourricier remplit la totalité du follicule de son stroma syncytial. Les noyaux sont assez gros, de forme régulière et ovoïde. Les ♀ implantées avec ces greffons présentent une masculinisation complète des caractères sexuels secondaires.

Ces résultats semblent démontrer que le tissu sertolien du testicule des Oniscoïdes, parallèlement à sa fonction de nutrition des gamètes, accomplit un rôle endocrinien d'élaboration de l'hormone sexuelle mâle.

GÉNÉTIQUE. — *Sur les caractéristiques des hybridations entre les espèces :* Gryllus argentinus *Sauss,* G. bimaculatus *de Geer, et* G. campestris *L.* Note (*) de Mlle **Germaine Cousin**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les ♂ des espèces *C* et *B* croisés avec les ♀ de l'espèce *AR* donnent des hybrides F_1 sans possibilités de croisements réciproques. Le nombre des descendants et le *sex-ratio* des deux hybrides indiquent, entre *AR* et *C* une parenté plus étroite qu'entre *AR* et *B*. Les hybrides ♂ sont féconds, les ♀ stériles. Tous sont diversement intermédiaires entre les parents, avec une tendance matrocline pour *ARC*, patrocline pour *ARB*.

Deux espèces eurasiennes : *Gryllus bimaculatus* (*B*) et *G. campestris* (*C*) donnent des hybrides réciproques F_1, lesquels sont, à leur tour, féconds entre eux et dans toutes les combinaisons de retour à leurs parents. Ces mêmes espèces s'hybrident avec *G. argentinus* (*Ar*), espèce largement répandue en Amérique du Sud : Brésil méridional, Argentine, Pérou, Patagonie du Nord.

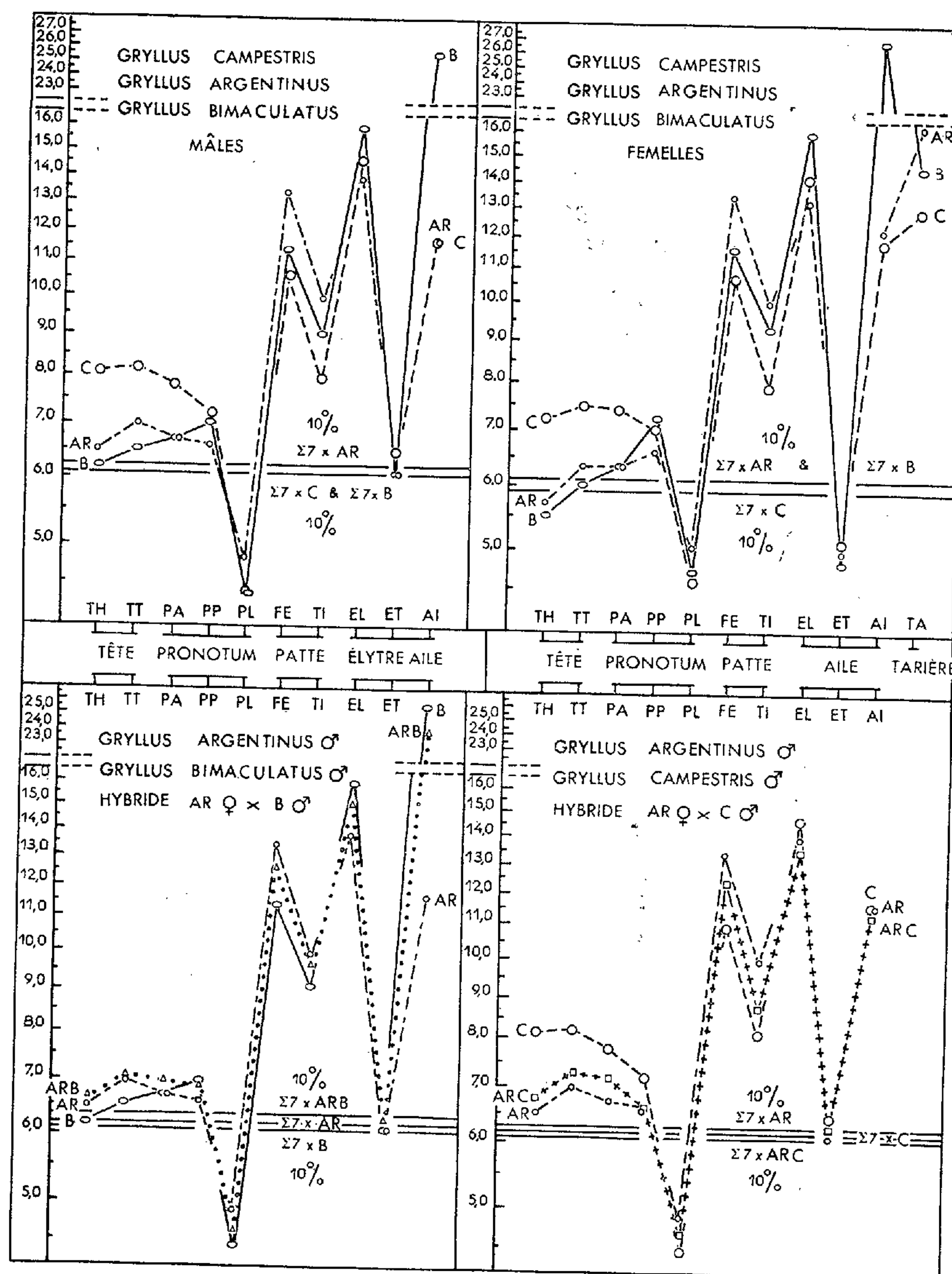
Toutes les hybridations avec *G. argentinus* sont faites avec des spécimens prélevés dans une souche d'élevage issue de quelques exemplaires provenant de Tandil (Argentine) et sélectionnés dans la variété microptère de l'espèce. Les hybridations ne sont possibles que par la femelle *AR*, féconde lorsqu'elle est croisée avec les mâles *B* et *C*. Elle donne ainsi les hybrides F_1 *AR.B* et *AR.C*.

La parenté cytologique de *AR* est plus forte avec *C* qu'avec *B* comme en témoignent : 1° l'observation du comportement respectif de ces trois espèces; 2° leurs facilités d'hybridations, plus grandes entre *AR* et *C* qu'entre *AR* et *B*; 3° la fécondité des croisements qui, en même nombre, ont donné 538 hybrides *AR.C* pour 344 hybrides *AR.B*; 4° les proportions relatives des sexes dans les deux populations hybrides : *AR.C* comportant 266 ♂♂/272 ♀♀, soit 97,8 %, *AR.B* 124 ♂♂/220 ♀♀, soit 56,4 %. Les mâles, qui représentent le sexe hétérogamétique, sont en plus petit nombre, mais cependant ils sont seuls féconds alors que les femelles, homogamétiques, sont plus nombreuses mais stériles, avec des ovules qui dégénèrent pendant leur croissance et s'altèrent dans l'ovaire même. De ce fait, les croisements entre hybrides F_1 sont stériles. Quant aux rétrocroisements ils sont féconds entre les mâles hybrides et la femelle de l'espèce *argentinus* seulement. Les hybrides back-cross *AR.ARC* sont

(*) Séance du 20 décembre 1954.

plus faciles à obtenir, d'une plus grande vitalité et beaucoup plus nombreux que les hybrides *AR.ARB.*

Les parentés morphologiques entre les trois espèces, de même que celles des hybrides avec leurs espèces parentes respectives, sont résumées par les



quatre diagrammes ci-joints. Établis en coordonnées semi-logarithmiques, d'après les valeurs moyennes des mesures de diverses parties du corps : caractères de la tête, du thorax, des organes de la locomotion, ils donnent les types structuraux des mâles et des femelles *AR*, *B*, *C* et des hybrides mâles *AR.B* et *AR.C*. Les droites qui portent l'indicatif 10 % de Σ_7

correspondent à la position d'un caractère référence analogue pour chacune des catégories de Grillons. Si l'on prend en considération les différences dans les positions respectives de ces droites, on obtient une comparaison valable des diagrammes des types structuraux de chaque groupe génétique.

Contrairement à la parenté cytologique, la parenté morphologique est plus forte entre *AR* et *B* qu'entre *AR* et *C*. Des calculs ultérieurs permettront de donner toutes les caractéristiques biométriques des hybrides et les degrés de parenté de leurs caractères. Une première estimation montre que les ailes longues de *B* sont dominantes, fait qui se retrouve dans tous les croisements avec cette espèce, et que les caractères étudiés se placent, selon le caractère et l'hybride, en positions diversement intermédiaires entre ceux de leurs parents respectifs. Quantitativement, les caractéristiques de l'espèce *argentinus* ont plus d'importance dans l'hybride *AR.C* que dans l'hybride *AR.B*. L'hybride *AR.C* est matrocline par les caractères de la tête, du pronotum, du fémur et des ailes. Le tibia est patrocline, comme il apparaît dans les croisements interspécifiques de Gryllides obtenus jusqu'ici. L'hybride *AR.B* est matrocline pour les seuls caractères du pronotum postérieur et des élytres; pour les autres, il est intermédiaire entre *AR* et *B* avec une dominance presque complète dans la transmission de certains caractères de l'espèce paternelle : principalement les longueurs du tibia, des pattes postérieures et des ailes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la pénicilline et de l'auréomycine sur les propriétés désaminantes de la flore intestinale du Porc.* Note de MM. **André Charles François** et **Maurice Michel**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La flore intestinale du Porc présente un pouvoir désaminant variable selon l'individualité de l'hôte et selon la nature de l'acide aminé. La pénicilline et l'auréomycine inhibent les désaminases de cette flore et bloquent *in vitro* la libération d'ammoniac.

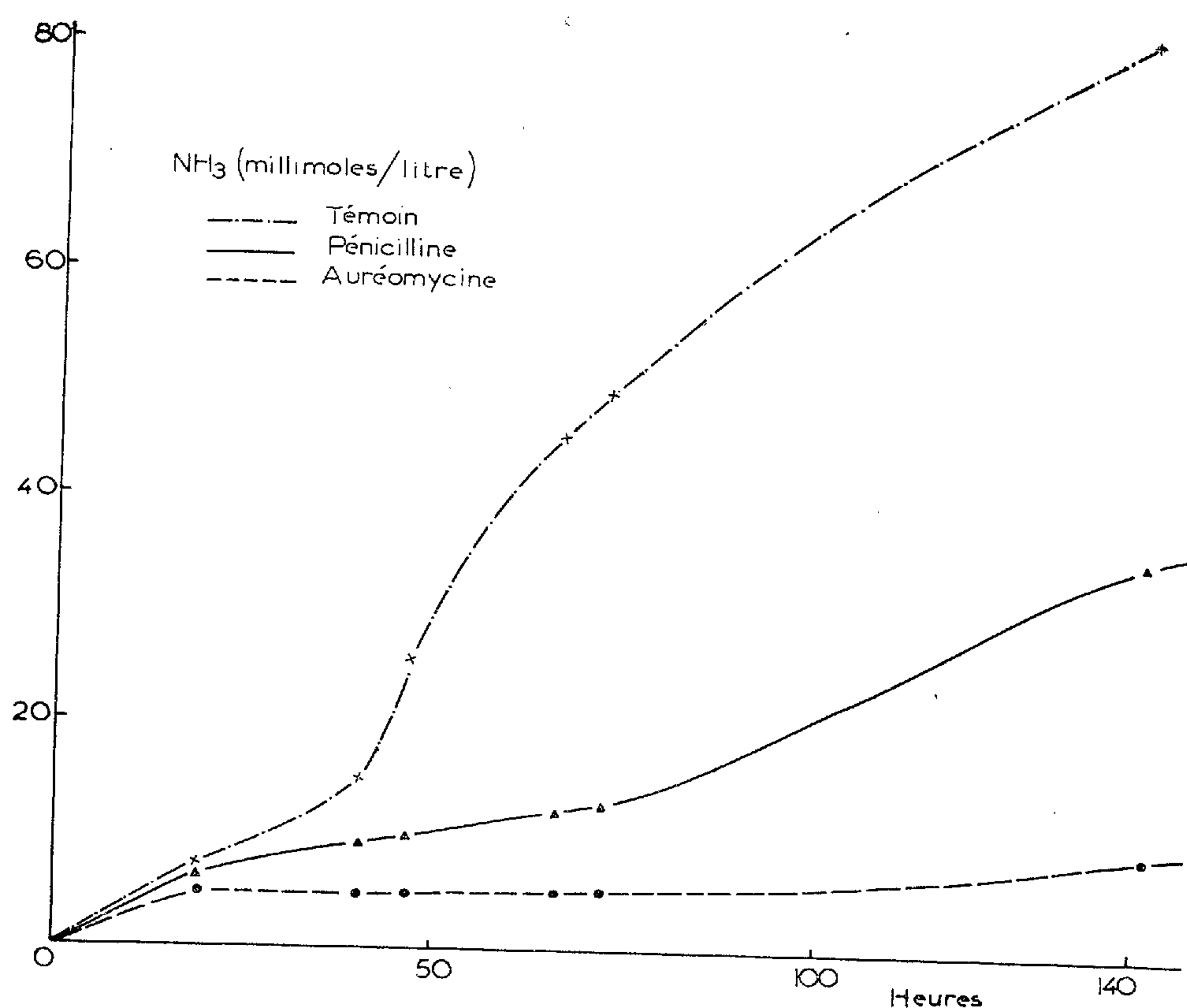
La stimulation que peuvent exercer certains antibiotiques sur la vitesse de croissance des animaux est vraisemblablement liée à une action sur la flore intestinale. Pour tenter d'en élucider le mécanisme, nous avons étudié l'influence de la pénicilline et de l'auréomycine sur les propriétés désaminantes de cette flore.

La technique expérimentale est la suivante : par centrifugation fractionnée des contenus intestinaux on isole un culot microbien qui est utilisé pour ensemencer le substrat.

Dans une étude préalable, nous déterminions l'activité antibiotique des contenus intestinaux de porc recevant 20 mg d'antibiotique par kilogramme

d'aliment, afin d'utiliser des taux comparables dans nos essais *in vitro*. L'ammoniac est dosé par la méthode de Conway et O'Malley (1).

La flore complexe de l'instestin du Porc, cultivée sur bouillon viande-foie libère de l'ammoniac lorsque la phase stationnaire est atteinte. Gale a observé le même phénomène avec diverses bactéries. En revanche, l'addition d'auréomycine ou de pénicilline à la dose de 5 mg/l inhibe très fortement l'ammoniogénèse (*fig.*), bien que la croissance microbienne ne soit pas modifiée. Il ne s'agit pas du blocage de la libération autolytique d'ammoniac signalé par Gros et Machebœuf (2) pour *Cl. Sporogenes*, car la quantité d'ammoniac libéré est supérieure à celle correspondant aux corps microbiens.



L'ammoniac provient d'une désamination directe; en effet la flore complexe du porc ne donne pas la réaction de Stickland. Dans une seconde série d'essais nous étudions la désamination d'acides aminés purs en solution M/50 tamponnée à pH 6,9, à 37° et en anaérobiose. On étudie d'une part les propriétés désaminantes de la flore d'animaux recevant des antibiotiques (tableau I), et

(1) *Bioch. J.*, 36, 1942, p. 655.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1947, p. 360.

d'autre part l'influence de ces substances sur la libération d'ammoniac par la flore d'animaux recevant le régime témoin (tableau II). Dans chacun des essais le pouvoir désaminant de cette dernière flore est utilisé comme terme de comparaison. Dans tous les cas, les résultats confirment l'inhibition des désaminases par l'auréomycine. L'influence de la pénicilline est moins constante lorsqu'on utilise la seconde technique d'étude.

TABLEAU I.

	% de désamination.					
	Intestin grêle.		Cæcum.		Côlon.	
	Témoin.	Pénic.	Témoin.	Pénic.	Témoin.	Pénic.
Acide glutamique	4,7	0	74,5	19,7	73,4	0
» aspartique	62,4	48,5	89,5	43,0	51,0	39,4
Arginine	61,5	60,0	70,0	52,0	71,0	67,2
Citrulline	40,2	24,8	83,0	16,8	71,0	–
Ornithine	23,0	14,4	78,0	1,8	82,1	7,1
Histidine	41,7	30,4	78,5	60,1	81,6	62,5
β-alanine	26,2	0,3	71,0	57,4	77,5	82,6
Lysine	21,2	7,3	10,5	7,1	15,5	10,7

TABLEAU II.

	% de désamination par la flore du cæcum.		
	Témoin.	Auréomycine.	Pénicilline.
Acide glutamique	63,0	12,7	39,2
» aspartique	53,5	46,5	68,0
Arginine	95,0	88,6	65,0
Citrulline	53,6	6,5	16,7
Ornithine	1,3	0	13,5
Histidine	75,0	19,7	49,0
dl-alanine	78,5	28,8	85,5
Lysine	11,6	5,0	9,9

Existe-t-il une relation entre l'inhibition des désaminases de la flore intestinale et la stimulation de la croissance par les antibiotiques? Une prochaine publication nous permettra de préciser cette hypothèse.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur les différents états lysogènes d'un même lysotype (Type A) de* Salmonella typhi. Note de M. **Pierre Nicolle** et Mme **Gisèle Diverneau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La diversité observée dans les états lysogènes parmi les cultures de *S. typhi* appartenant au lysotype A confirme dans son ensemble la subdivision obtenue par notre lysotypie auxiliaire. L'étude des phages de lysogénéité extraits de ces cultures sera d'un grand secours pour parfaire la mise au point de cette méthode.

Au moyen d'une série de « préparations adaptées » d'un bactériophage Vi, le phage Vi II, on peut différencier un certain nombre de types (actuellement 33) dans l'espèce *Salmonella typhi*. Cette méthode (la lysotypie de Craigie et Felix) peut rendre de grands services en épidémiologie. Malheureusement la trop grande fréquence de certains lysotypes restreint souvent son utilité.

Pour tenter de remédier à cet inconvénient, nous avons proposé avec Marie Pavlatou la subdivision de l'un des types les plus fréquents, le type A, au moyen d'une nouvelle série de bactériophages (phages non Vi). Provisoirement, nous admettons l'existence de 9 sous-types (tableau I, 1re colonne). L'expérience nous amènera sans doute à supprimer certains d'entre eux et peut-être à en créer de nouveaux. Mais nos recherches sur la lysogénéité parmi les cultures du type A ont d'ores et déjà confirmé la réalité de la plupart de nos sous-types.

Plusieurs auteurs ont montré que les différences de sensibilité aux phages utilisés pour les lysotypies de *S. typhi* : Craigie, Felix et Anderson, Anderson et Felix, et surtout de *S. paratyphi B* : Nicolle et collab., Felix et Callow, Hamon et Nicolle, sont dues, tout au moins en grande partie, aux différences qui existent dans l'état lysogène des cultures de ces espèces : une bactérie lysogène est résistante dans les conditions habituelles de culture, à l'action lytique de son propre phage (phage latent naturel) et également contre celle de tout phage extérieur identique ou plus ou moins apparenté au phage latent naturel.

Comme la lysogénéité est extrêmement fréquente parmi les *Salmonella* (tous les bacilles paratyphiques B, à quelque lysotype qu'ils appartiennent sont lysogènes), et qu'une même bactérie peut élaborer non seulement un phage, mais plusieurs (jusqu'à 4 et même 5), on comprend quelle diversité peut être observée dans les réactions de cultures d'une même espèce soumises à une série de bactériophages convenablement choisis.

Il est logique de penser que les différences de sensibilité aux phages de la lysotypie auxillaire du type A sont dues à une cause analogue. Nous avons cherché systématiquement la lysogénéité d'un certain nombre de *S. typhi*, type A,pr ovenant des cinq parties du monde en utilisant comme souches révélatrices des cultures de *S. typhi*, type A, isolées dans des foyers différents, et aussi la souche *S.* type Dublin 528 [1].

1° Un certain nombre de cultures de *S. typhi*, type A, se sont montrées lysogènes. Les filtrats étaient, en général, actifs d'emblée sur diverses cultures de *S. typhi*, type A. Dans certains cas, cependant, ils donnaient des résultats négatifs ou douteux, mais ils agissaient sur *S.* type Dublin 528.

---

[1] Cette culture nous a été fournie par M. L. Le Minor. Les filtrats de cette culture ne se sont montrés lysogènes à l'égard d'aucune des cultures de *S. typhi* étudiées.

2° Les filtrats reconnus lysogènes appartenaient à 4 sous-types : Coquilhatville, Welshpool, Maracaïbo et Léopodlville.

3° Les filtrats de diverses cultures d'un même type ainsi que les phages de ces filtrats régénérés sur une souche sensible (*S. typhi* type A ou *S.* type Dublin), se sont comportés dans l'ensemble de façon sensiblement analogue : ils donnaient tous des résultats négatifs ou bien tous des résultats positifs. De plus, ceux qui étaient actifs étaient doués d'une activité du même ordre sur une même souche sensible : filtrats très riches en phage (Maracaïbo); filtrats moyennement riches (Welshpool et Léopodlville); filtrats très pauvres ou inactifs sur *S. typhi*, mais actifs sur *S.* type Dublin (Coquilhatville).

4° Les filtrats de diverses cultures d'un même sous-type et les phages correspondants, possédaient la même gamme d'activité. Celle-ci différait au contraire d'un sous-type à l'autre. (Tableau 1)

TABLEAU I.

Sous-types reconnus lysogènes.

Sous-types du Type A de *S. typhi*.	Nombre de cultures éprouvées pour chaque sous-type.	Coquilhatville.		Welshpool.		Maracaïbo.		Léopoldville.	
		Filtrats 10 cultures.	Phages régénérés sur S. Dublin.	Filtrats 6 cultures.	Phages régénérés sur *S. typhi*.	Filtrats 8 cultures.	Phages régénérés sur *S. typhi*.	Filtrats 7 cultures.	Phages régénérés sur *S. typhi*.
Montréal	7	—	+	+	+	+	+	—	±
Coquilhatville	10	—	—	—	—	+	+	±	+
Tananarive	11	—	+	+	+	+	+	±	+
Douala	9	—	+	—	—	+	+	±	+
Chamblee	12	—	—	+	+	+	+	±	+
Welshpool	6	—	±	—	—	+	+	±	+
Oswestry	9	±	+	+	+	—	±	—	—
Maracaïbo	8	—	—	—	—	—	—	—	—
Léopoldville	7	—	+	—	—	+	+	—	—
S. Dublin 528	1	+	+	+	+	+	+	—	—

+, Action lytique (plages plus ou moins nombreuses) dans une culture en couche continue sur gélose.

±, Action lytique faible et inconstante.

—, Pas d'action lytique perceptible.

Nous étudions les relations sérologiques des phages latents des sous-types du type A entre eux et avec les phages extraits des différents autres types Vi de *S. typhi*.

VIROLOGIE. — *Ornithodores et Coxiellose (Q. fever)*. Note de MM. **Georges Blanc** et **Jean Bruneau**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

L'Ornithodore (*O. erraticus*), agent transmetteur de la fièvre récurrente marocaine, peut héberger le virus de la Q. fever. C'est la première fois qu'un ornithodore (à l'exception de *Otobius megnini*) est trouvé infecté dans la nature. Les auteurs donnent leur point de vue sur l'explication de cette rareté qu'ils tendent à considérer comme plus apparente que réelle.

Il est actuellement bien établi que les ornithodores de diverses espèces peuvent être facilement infectés avec *Coxiella burneti*. En 1937 Davis (1) montre que des ornithodores (*O. turicata*) au dernier stade nymphal gorgés sur un cobaye inoculé de Q. fever, s'infectent. En 1942 Smith (2) infecte *O. gurneyi* par piqûre sur cobaye. Peu après, en 1943 (3), Davis montre qu'*O. moubata*, infecté au premier stade nymphal sur cobaye transmet l'infection par piqûre pendant au moins 428 jours, et conserve la rickettsie dans ses tissus pendant au moins 979 jours.

O. hermsi, dans les mêmes conditions expérimentales transmet l'infection par piqûre pendant au moins 772 jours et conserve le virus pendant au moins 979 jours.

Le passage transovulaire est observé chez *O. moubata* à la deuxième génération. Il n'a pas été constaté chez *O. hermsi*.

En 1946, nous infectons au Maroc *O. erraticus* aussi facilement que *Rhip. sanguineus* par piqûre sur cobaye (4).

Paysin en 1948 (5) infecte *O. lahorentis* et Jadin en 1951 (6) *O. moubata*, par piqûre sur cobayes.

Étant donné la facilité avec laquelle s'infectent toutes les espèces d'ornithodores qui ont été utilisées au laboratoire, il semblerait que l'on devrait fréquemment les trouver infectés dans la nature, comme c'est le cas de tant d'espèces d'Ixodidæ. Or jusqu'ici une seule espèce, *Otobius megnini*, parasite habituel de l'oreille des bovins dans la région du Sud ouest des États-Unis et au Mexique, a été trouvée spontanément infectée (7), (8).

---

(1) E. Davis Gordon, *Public Health Reports*, 55, 1940, p. 1862.

(2) D. J. W. Smith, *Australian Journ. of Exper. Biol. and Medic.*, *Science*, 20, 1942, p. 295.

(3) E. Davis Gordon, *Public Health Reports*, 58, 1943, p. 984.

(4) G. Blanc, L. A. Martin et A. Maurice, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 438.

(5) S. Paysin, *Türk Ijiyen ve Tekrübi Biyoloji Dergisi*, 8, 1948, p. 116.

(6) J. Jadin, *Les rickettsioses du Congo belge et du Ruanda-Urundi*, (*Thèse d'agrégation*, Louvain, 1951, p. 85 *et* 92).

(7) W. L. Jellison, E. J. Bell, J. Huebner, R. R. Parker et H. H. Welsh, *Public Health Reports*, 63, 1948, *p.* 1483.

(8) E. H. Derrick, *Medic. Journ. of Australia*, 21 février 1953, indique (tableau, p. 4)

C'est pourquoi il nous a paru intéressant de signaler l'observation suivante. A environ 30 kilomètres de Casablanca, les Services des Eaux et Forêt ont créé une forêt de part et d'autre de l'oued Nefifik ([9]). Pendant toute la belle saison, les Hyalomma (*H. excavatum*) y sont innombrables, les ♀ et les ♀ non gorgés, pullulent et envahissent les promeneurs. Les larves et les nymphes sont très abondantes sur les nombreux lapins de garenne de la forêt qui constituent une réserve de chasse. Nous avons montré ([10]) que ces lapins et ces tiques à tous les stades sont très fréquemment infectés de *Coxiella burneti*.

Dans la plupart des terriers nous avons trouvé également des ornithodores (*O. erraticus* grande variété) fréquemment infectés de *Borrelia hispanica* et nous avons mis en évidence ce même spirochète chez les lapins.

Le 28 août 1954 nous faisions gorger 20 ornithodores pris, deux jours auparavant, dans un terrier de lapin de la forêt de Nefifik, désigné sur la carte qui sera publiée ultérieurement, sous le nom de Silo-Point 6 ([11]). Le cobaye 56/48 ne fait aucune réaction thermique et le sang examiné chaque jour ne présente à aucun moment de spirochètes. Après 15 jours d'examen, 10 ornithodores qui ont piqué le cobaye sont broyés dans 2 cm^3 d'eau physiologique et inoculés par voie intrapéritonéale au même cobaye qui fait une légère poussée thermique au 7e jour et une nette réaction fébrile au 12e jour. Sacrifié à ce moment on trouve à l'examen anatomo-pathologique une grosse rate de 2,30 g, du type habituel observé dans la Q. fever. Un passage de cette rate à un nouveau cobaye 71/45 donne une réaction fébrile et des signes viscéraux typiques. Les examens de laboratoire successifs et les épreuves d'immunité croisée avec une souche contrôlée de Q. fever affirment le diagnostic de Coxiellose, celle-ci ayant été obtenue par inoculation d'ornithodores vivant dans des terriers de lapins de garenne chez lesquels l'infection a été décelée à plusieurs reprises.

Il n'est pas étonnant que *O. erraticus* se gorgeant à différents stades sur des lapins souvent infectés de Q. fever puisse s'infecter avec *Coxiella burneti* comme il s'infecte avec les spirochètes.

Si cela n'a pas été jusqu'ici mis en évidence c'est peut-être d'abord qu'on ne l'a pas beaucoup recherché, ce peut être souvent parce que les ornithodores sont fréquemment porteurs de *Spirocheta hispanica*.

O. moubata comme trouvé naturellement infecté de *C. burneti* par Jadin, d'après une analyse de la thèse de celui-ci faite dans le *Tropical disease bulletin* (1951).

En se reportant au travail original on constate qu'il y a eu confusion et qu'en réalité Jadin a seulement écrit et prouvé que « *O. moubata* peut être infecté expérimentalement et rester infectant pendant plusieurs mois ». (*Voir* Jadin ([6]).

([9]) Nous avons, ici même, décrit la forêt de Nefifik et les rapports qui s'établissaient entre lapins de garenne et arthropodes piqueurs.

([10]) G. Blanc et J. Bruneau, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 582 et *Bull. Acad. Méd.*, 138, 1954.

([11]) Le travail d'ensemble paraîtra dans les *Archives de l'Institut Pasteur du Maroc*.

La spirochétose évoluant chez les cobayes piqués ou inoculés masque la réaction due à *Coxiella burneti* qui passe alors facilement inaperçue.

Nous poursuivons actuellement la recherche systématique de l'infection à Coxiella chez *Ornithodorus erraticus* ainsi que son comportement chez cet acarien.

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place vacante dans la Section des applications de la science à l'industrie, par le décès de M. *René Barthélemy*, présente la liste suivante :

En première ligne	M. **André Léauté**.
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. **Paul Dumanois**. **René Perrin**. **Maurice Ponte**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*	MM. **Paul Bastien**. **Édouard Belin**.

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Jean Aubert** et **Jacques Pomey**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 55 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 JANVIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Georges Chaudron**, élu Membre de la Section de chimie le 29 novembre 1954, en remplacement de M. *Pierre Jolibois*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques. M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel* de la République française annonçant que, par décret du 5 janvier 1955, son élection a été approuvée; il lui remet la Médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **Jacques Tréfouël** signale à l'Académie la présence de M. **Carlos Chagas**, Professeur de biophysique à la Faculté de médecine de Rio-de-Janeiro. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

Le **Recteur de l'Académie de Paris** invite l'Académie à désigner celui de ses Membres qui fera partie du Conseil d'administration du Palais de la découverte en remplacement de M. Albert Caquot dont les pouvoirs sont expirés et qui est rééligible.

HYDRAULIQUE. — *Cavitations et surpressions dans les conduites inclinées.* Note (*) de M. **Léopold Escande**.

Une ouverture instantanée peut engendrer dans la partie haute d'une conduite inclinée, une cavitation suivie d'une surpression dangereuse.

Une ouverture instantanée, à l'extrémité aval d'une conduite forcée, engendre une onde de dépression D, à front vertical. Dans les parties hautes de la conduite,

---

(*) Séance du 3 janvier 1955.

où la pression statique est inférieure à la différence D $-y_a$, entre D et la pression atmosphérique y_a, cette dépression provoque une cavitation diffuse :

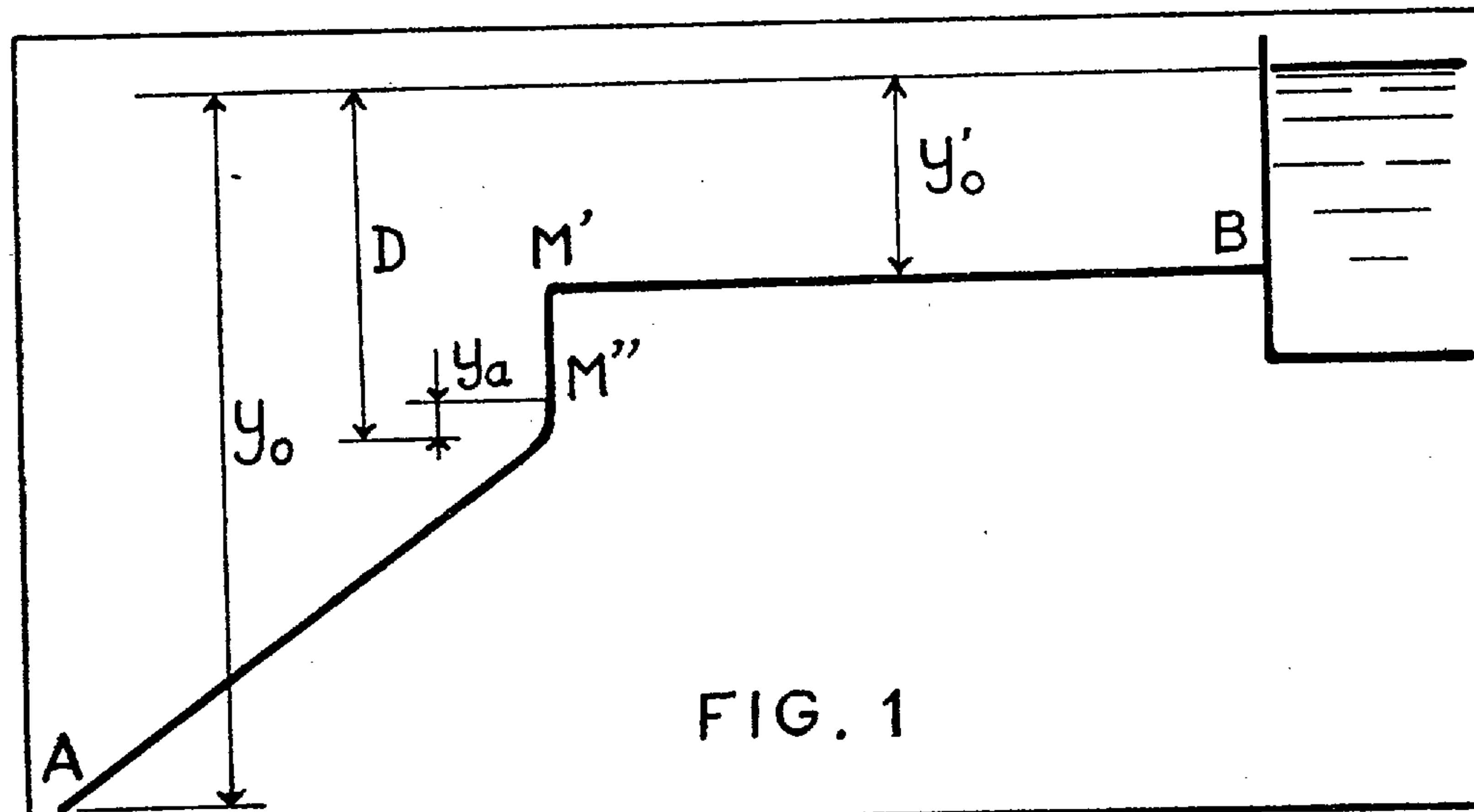


FIG. 1

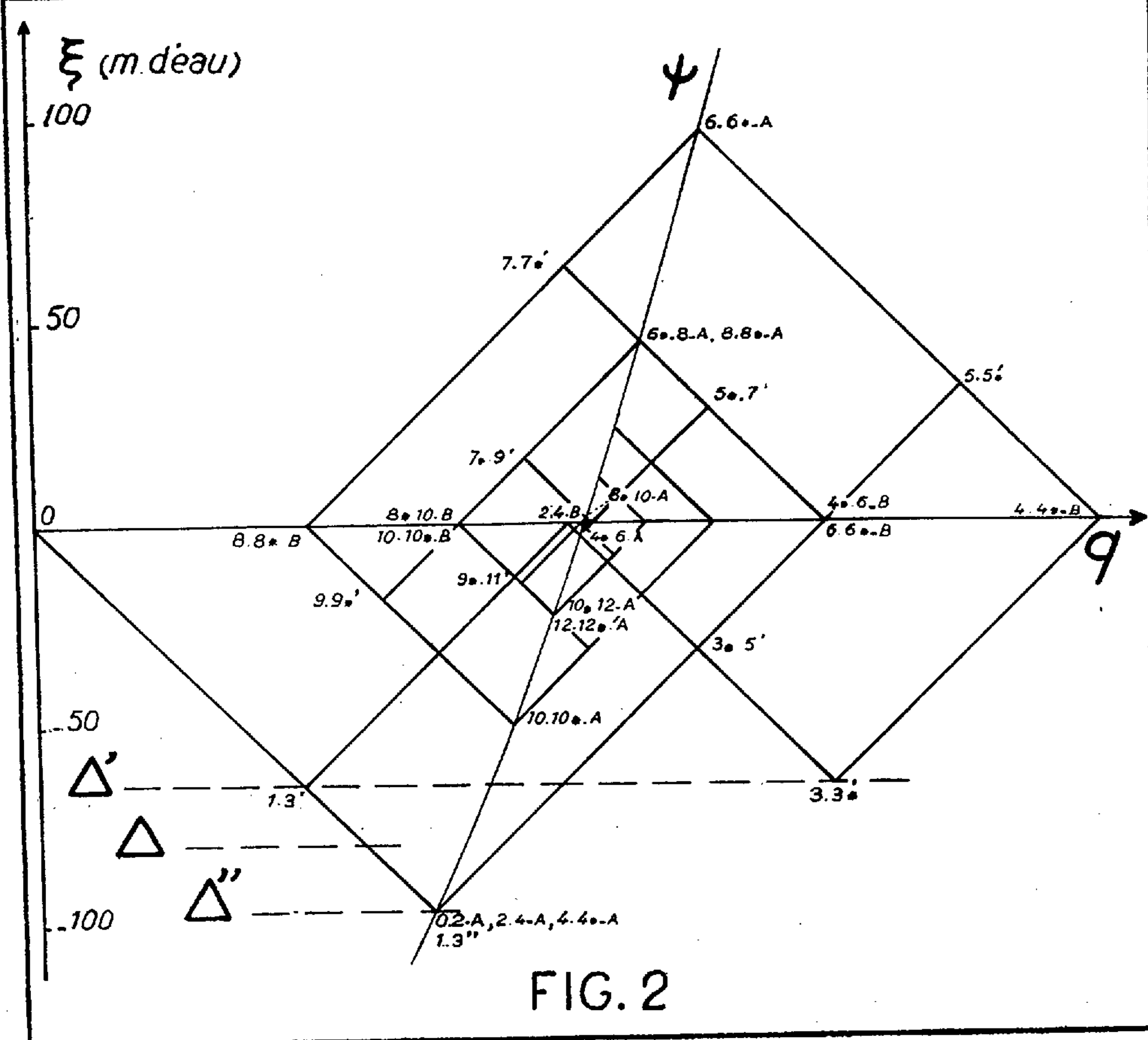


FIG. 2

celle-ci, en se refermant, lors du passage de l'onde réfléchie par la chambre d'eau, peut donner naissance à une surpression dangereuse.

Le calcul précis de cette surpression ne paraît guère possible, en général, en raison de la présence des cavités diffuses sur une longueur importante de la conduite. Nous avons, par contre, pu l'effectuer, dans le cas particulier où le profil de la conduite rend négligeable la longueur de la portion où existe la cavité diffuse. La moitié amont M'B de la conduite étudiée (*fig.* 1), à caractéristique unique, est, par hypothèse, horizontale et supporte une pression statique y'_0 supérieure à $D - y_a$: M″ désignant la section soumise à une pression statique $D - y_a$, nous supposons la longueur M″M′ négligeable devant AB.

La construction de la figure 2 est effectuée suivant les principes généraux de la méthode Bergeron, sur la base des données suivantes :

$$y_0 = 200 \text{ m}, \quad y'_0 = 55 \text{ m}, \quad D = 96 \text{ m}, \quad y_a = 10 \text{ m}$$

et ψ représente la parabole caractéristique du degré d'ouverture réalisé en A.

Le fait que la pression ne peut descendre au-dessous de zéro impose aux points de fonctionnement relatifs aux diverses sections l'obligation de demeurer au-dessus d'une horizontale Δ, d'ordonnée négative de module égal à la somme de y_a et de la pression statique au point considéré, soit Δ′, d'ordonnée — 65 m, pour M′ et Δ″, d'ordonnée — 96 m, pour M″ (pression statique 86 m).

Cette condition entraîne l'étalement des points de fonctionnement relatifs aux sections comprises entre M″ et M′, sur la droite φ issue de O, entre 1.3″, sur Δ″ et 1.3′ sur Δ′, l'unité de temps étant égale au quart de la durée d'un aller retour d'onde le long de la conduite.

La différence des débits q'' en M″ et q' en M′ engendre une cavité diffuse dont le volume total est le produit de $q'' - q'$ par la durée de deux unités de temps : en effet, étant donné la faible longueur de M″ M′, on peut négliger les variations de volume engendrées dans cette zone, du fait de la compressibilité de l'eau et de l'élasticité du métal. Cette cavité se referme en

$$2 \times \frac{Q' - q''}{q'' - q'} \# 0{,}64 \text{ unité de temps}$$

(Q′ étant le débit correspondant au point 3.3* de Δ′, qui sépare l'instant 3 ou l'onde réfléchie arrive en B de celui 3* où la continuité liquide est rétablie.

La construction se poursuit alors sans difficulté, du fait qu'il ne se forme plus de cavités, comme le montre la figure 2, sur laquelle t^* représente l'instant postérieur à t d'une durée égale à celle qui sépare les instants 3 et 3*.

Les surpressions maxima sont de 97 m en A et 63 m en M′.

Si l'on considère le cas d'une conduite, d'un profil tel qu'elle soit soumise, en tous ses points, à une pression statique supérieure à $D - y_a = 86$ m, toutes les autres données restant les mêmes, on trouve, par la méthode classique, que les surpressions maxima n'atteignent plus que 45 m en A et 45 m en M′. La

comparaison de ces nombres avec les précédents souligne l'influence fâcheuse de la cavitation, qui majore très notablement le coup de bélier maximum supporté par la conduite.

GÉOPHYSIQUE. — *Influence de l'inclinaison du champ magnétique terrestre sur l'absorption des ondes radioélectriques dans la couche* D. Note (*) de MM. **Pierre Lejay** et **Dimitri Lepechinsky**.

La constante diélectrique apparente de l'ionosphère peut se mettre sous la forme

$$\varepsilon = \left(\mu - i\frac{cK}{p}\right)^2 = 1 + \frac{1}{X + iY}, \tag{1}$$

où

μ est l'indice de réfraction pour l'onde de pulsation p :

K est l'indice d'absorption ;

c, la vitesse de la lumière dans le vide,

$$X + iY = -\frac{1}{x}\left[1 - iz - \frac{\frac{1}{2}y_T^2}{1 - x - iz} \pm \sqrt{y_L^2 + \left(\frac{\frac{1}{2}y_T^2}{1 - x - iz}\right)^2}\right], \tag{1'}$$

avec

$$x = \frac{4\pi N e^2}{mp^2}; \qquad z = \frac{\nu}{p}; \qquad y_T = y\cos\theta; \qquad y_L = y\sin\theta; \qquad y = \frac{p_H}{p};$$

$p_H = 2\pi f_H$, f_H étant la gyrofréquence, $[(\pi/2) - \theta]$ étant l'angle de la direction de propagation avec celle du champ magnétique terrestre et ν le nombre de chocs par seconde subis par les électrons de charge e et de masse m.

On tire de (1) :

$$K = \frac{1}{\mu}\,\frac{p}{2c}\,\frac{Y}{X^2 + Y^2}. \tag{2}$$

L'indice de réfraction μ dans la couche D est en général très voisin de l'unité, de sorte que (2) peut s'écrire

$$K = \frac{p}{2c}\,\frac{Y}{X^2 + Y^2}. \tag{2'}$$

A partir de l'expression générale (1'), on peut montrer que les valeurs de X et Y sont données par

$$\left\{\begin{aligned} X &= -\frac{1}{x}\left[1 - \frac{1}{n}C\left(\frac{a}{a^2+1} \mp \sqrt{|\Phi|\frac{|\sec\varphi| + 1}{2}}\right)\right] \\ Y &= \frac{1}{nx}\left[z_H + C\left(\frac{1}{a^2+1} \mp \sqrt{|\Phi|\frac{|\sec\varphi| - 1}{2}}\right)\right] \end{aligned}\right. \tag{3}$$

(*) Séance du 3 janvier 1955.

où $n = f/f_H$, f étant la fréquence de l'onde considérée,

$$C = \frac{\cos^2\theta}{2 z_H} \quad \text{avec} \quad z_H = \frac{\nu}{p_H}; \qquad a = \frac{n(1-x)}{z_H};$$
$$\Phi = \left(\frac{2 z_H \sin\theta}{\cos^2\theta}\right)^2 + \frac{a^2-1}{(a^2+1)^2},$$

$x = N/N_0$ où N est la densité électronique de la couche D et N_0 celle correspondant au niveau de réflexion de l'onde « ordinaire » de pulsation $p = 2\pi f$, en l'absence de chocs (c'est-à-dire $N_0 = mp^2/4\pi e^2$).

Enfin φ est déterminé par

$$\cot g\varphi = |\Phi| \frac{(1+a^2)^2}{2a}.$$

Les signes supérieurs correspondent au rayon « ordinaire » et les inférieurs au rayon « extraordinaire ».

Il est facile de voir que dans le cas où θ est voisin de 90° (propagation « longitudinale »), on a

$$X = -\frac{1}{x}\left(1 \pm \frac{\sin\theta}{n}\right) = -\frac{1}{x}\left(1 \pm \frac{p_L}{p}\right),$$

et

$$Y = \frac{z_H}{nx} = \frac{\nu}{px}.$$

En portant ces valeurs dans (2'), on trouve la relation bien connue [(*voir* par exemple (¹)] :

$$K = \frac{2\pi e^2}{mc} \frac{N.\nu}{\nu^2 + (p \pm p_L)^2},$$

qui, évidemment n'est correcte que si $\theta = 90°$, c'est-à-dire si $p_L = p_H \sin\theta = p_H$.

Dans le cas où θ est voisin de 0° (propagation « transversale »), c'est-à-dire pour les sondages verticaux près de l'équateur magnétique, on obtient à partir de (3) :

$$X = -\frac{1}{x} \quad \text{et} \quad Y = \frac{z_H}{nx} = \frac{\nu}{px} \quad \text{pour le rayon « ordinaire »}$$

et

$$X = -\frac{1}{x}\left[1 - \frac{2C}{n}\frac{a}{a^2+1}\right] \quad \text{et} \quad Y = \frac{1}{nx}\left[z_H + \frac{2C}{a^2+1}\right] \quad \text{pour le rayon « extraordinaire ».}$$

Ces expressions ne sont correctes que pour $\theta = 0°$, lorsque $C = 1/2 z_H$. Si $\theta \neq 0°$, seules les expressions (3) sont applicables.

Exemple d'application. — En prenant $f = 3 f_H$ soit environ 3,6 Mc/s; $\nu = 5.10^6\, s^{-1}$; $N = 10^3$ électrons cm³, on trouve respectivement pour les rayons

---

(¹) E. APPLETON et W. R. PIGGOTT, *J. Atm. Terr. Physics*, 5, 1954, p. 144.

« ordinaire » et « extraordinaire », les valeurs de K suivantes :

Pour $\theta = 0°$,	$K_o = 0,049$;	$K_e = 0,067$ par kilomètre
Pour $\theta = 45°$,	$K_o = 0,035$;	$K_e = 0,089$ »
Pour $\theta = 90°$,	$K_o = 0,028$;	$K_e = 0,105$ »

On voit l'importante augmentation de l'absorption avec l'inclinaison du champ magnétique terrestre sur la direction de propagation, pour le rayon « extraordinaire » et sa diminution par le rayon « ordinaire ».

Il en résulte une illégitimité manifeste d'appliquer sans discernement les valeurs de l'absorption conclues à partir de mesures à la verticale au cas des trajets réels des télécommunications en incidence oblique dans des azimuts et des angles de site variables; la loi du cosinus n'est pas directement applicable.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le choc thiaminique. Action comparée du chlorhydrate et du monophosphate de thiamine.* Note (*) de M. **Georges Mouriquand**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Avec divers auteurs nous avons montré, aussi bien du point de vue clinique qu'expérimental, l'importance et la gravité possible du choc thiaminique par le chlorhydrate de thiamine, celui-ci étant utilisé pharmacologiquement à fortes doses par la voie intraveineuse mais aussi, dans certains cas, intramusculaire [1].

Nous avons envisagé chez le Pigeon cette action successivement par voie orale, intramusculaire et intraveineuse en appréciant parallèlement le choc physique et le choc chronaxique [vestibulaire (C. V.) (technique de G. Bourguignon].

Par voie orale, de fortes doses, de l'ordre de 300 mg, n'entraînent aucun choc physique ni chronaxique.

Par voie intramusculaire les doses de 25 mg et même de 50 mg n'entraînent pas de choc physique, mais un choc chronaxique qui se traduit par une chute brusque de la chronaxie vestibulaire (C. V.) de 12 à 0,25σ ou au-dessous, avec ultérieurement remontée rapide de la C. V.).

Par contre, la dose de 100 mg détermine après 3 à 5 mn un choc physique grave avec coma ou subcoma (durée 30 mn), avec chute de la C. V. de 12 à 0σ, et remontée ultérieure au-dessus de la normale, après retour à l'équilibre nerveux. La dose de 200 mg est léthale en 13 mn (voie intramusculaire).

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(1) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Semaine des Hôpitaux de Paris*, n° 14, 14 juin 1951, p. 1901; G. Mouriquand et V. Edel, *Semaine des Hôpitaux de Paris*, n° 24, 10 avril 1954, p. 1475.

L'injection intraveineuse en 5 s (concentration 50 mg/cm³, pH 3,6) n'entraîne un choc physique important qu'à partir de 50 mg (comparable à celui des injections intramusculaires de 100 mg). Par contre, avec 100 mg la mort est quasi immédiate (quelques secondes) [R. Charonnat et P. Lechat et J. Chareton, puis nous-mêmes avec ces auteurs avons montré que la fraction pyridimique du chlorhydrate de thiamine (et non la fraction thiazol) était responsable du choc ([2]), aussi bien physique que chronaxique].

Notre attention ayant été appelée sur les recherches poursuivies à l'Institut de Pharmacologie et Toxicologie de Naples (Directeur : Professeur L. Donatelli), notamment par E. Genazzani, P. Reduzzi ([3]) et collaborateurs, sur l'action du monophosphate de thiamine [chlorure de l'ester monophosphorique de la thiamine ([4])], nous pûmes entreprendre l'étude de l'action de cette substance (grâce à M. Pietro Boni) et la comparer avec celle du chlorhydrate de thiamine d'abord en ce qui concerne le « choc thiaminique ».

Les auteurs précités ont employé la voie intraveineuse aussi bien chez le le Lapin que chez le Pigeon; chez ce dernier ils ont constaté, comme nous, la mort foudroyante par injection intraveineuse de chlorhydrate de thiamine à la dose de 100 mg alors que des doses de 500 mg de monophosphate de thiamine étaient nécessaires pour entraîner la mort.

Dans nos cas les doses intraveineuses de 200 mg n'ont entraîné qu'un fléchissement passager de la C. V. (solution pH 2,5, durée d'injection 5 s, concentration 50 mg/cm³).

Par voie orale le monophosphate entraîne comme le chlorhydrate une élévation rapide de la C. V. [inversée par l'exposition à l'air comme pour cette dernière substance ([5])].

Mais nos recherches ont plus spécialement porté sur la voie intramusculaire. Par cette voie il nous a fallu atteindre la dose de 200 mg pour obtenir un simple choc chronaxique (dose léthale avec le chlorhydrate) et celle de 500 mg pour obtenir un choc physique (beaucoup moins intense qu'avec 100 mg de chlorhydrate de thiamine intramusculaire), se traduisant par de petits mouvements spasmodiques des ailes et du cou sans perte de connaissance.

En même temps s'était installée une chute profonde de la C. V. (chute

---

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1952, p. 1396.

([3]) *Il Policlinico Sezione Medica*, vol. 61, fasc. 3, juin 1954, p. 223-240.

([4]) Cette substance a été étudiée chimiquement par Lohmann et Schuster (1937), Weill-Malherbe (1939) et Sclenk, Wowles et von Euler pour ces derniers in *Ark. Kem.*, Sez B, 13, n° 20, 1940.

([5]) G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *C. R. Biologie*, 113, nos 15-16, 1949, p. 1006.

de 12 à 0,25σ), cette chronaxie s'est relevée en même temps que s'améliorait l'état physique de l'animal.

Avec une dose de 600 mg nous avons constaté le même choc, plus important en ce qui concerne les mouvements spasmodiques avec chute C. V. à 0,15σ, puis retour ultérieur à la normale.

Même observation avec la dose de 700 et 800 mg, état spasmodique sans coma (chute de la C. V. à 0,15σ, le lendemain état normal).

A 900 mg, mêmes phénomènes spasmodiques observés : chute de la C. V. avec retour progressif à l'état normal, la dose léthale n'a été atteinte qu'avec 1000 mg.

En résumé, l'injection intraveineuse de chlorhydrate de thiamine est immédiatement mortelle pour le pigeon à partir de 100 mg (parfois au-dessous dans nos propres expériences, confirmées par les auteurs italiens) alors que pour ces auteurs il faut atteindre par cette voie la dose de 500 mg de monophosphate de thiamine pour entraîner la mort.

Par voie intramusculaire il faut atteindre 200 mg de chlorhydrate et 1000 mg de monophosphate de thiamine pour obtenir la dose léthale.

Ces expériences opposent donc (comme sa plus faible toxicité) la faible puissance de choc du monophosphate de thiamine à la plus grande puissance de choc du chlorhydrate.

Si par ailleurs le monophosphate possède un pouvoir antibéribérique voisin de celui du chlorhydrate (d'après les auteurs italiens et nos propres recherches chez le pigeon), l'intérêt thérapeutique du monophosphate de thiamine peut être retenu.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie l'*Annuaire pour l'An* 1955 publié par le **Bureau des Longitudes**.

M. **Robert Courrier** présente à l'Académie la monographie de M. **Jacques Millot**, professeur au Muséum, sur *Le Troisième Coelacanthe*, avec historique, éléments d'écologie, morphologie externe, documents divers et cinquante très belles planches. (*Le Naturaliste malgache*, 1er supplément, 1954.)

M. **Pierre Lejay** fait hommage du Rapport spécial nos 1, 2 et 3 de l'Union radioscientifique internationale : *Bruits radioélectriques solaires et galactiques. — Les sources discrètes d'émission radioélectrique extra-terrestre. — Les phénomènes de marée dans l'Ionosphère.*

PLIS CACHETÉS.

A la demande des héritiers de l'auteur, le pli cacheté déposé le 21 juin 1847 et enregistré sous le n° 753 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de médecine et chirurgie.

DÉSIGNATIONS.

M. **Jacques Hadamard**, étant empêché de représenter l'Académie à la cérémonie qui aura lieu à l'Université de Göttingen, le 19 février 1955, à l'occasion du centième anniversaire de la mort de *Carl Friedrich Gauss*, M. **Gaston Julia** est désigné pour y assister à sa place.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section des applications de la science à l'industrie en remplacement de M. *René Barthélemy*, décédé.

Les trois premiers tours de scrutin donnent les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	72.	72.	71.
	Nombre de suffrages		
M. André Léauté	21	26	29
M. Paul Dumanois	7	2	
M. René Perrin	13	21	28
M. Maurice Ponte	9	10	8
M. Paul Bastien	4		
M. Édouard Belin	12	11	6
M. Jean Aubert	3	1	
M. Jacques Pomey	3		

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, il est procédé, conformément au règlement, à un scrutin de ballottage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages. Le nombre des votants étant 70.

M. René Perrin obtient	37 suffrages.
M. André Léauté	33 »

M. **René Perrin** ayant obtenu la majorité absolue des suffrages est proclamé élu. Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sur quelques espèces rares de brachyures* (Leucosidæ) *de l'Indo-Pacifique*, par Raoul Serène.

2° *Mémoires de l'Institut océanographique de Nhatrang*. 8e Mémoire, par Raoul Serène; *Rapport du Directeur du Conseil d'administration*.

3° *V Congreso Venezolano de Ingenieria*, nos 1-2.

4° *Analysis of Deformation*, by Keith Swainger.

5° Académie des sciences de Lettonie. Section des sciences techniques *Publication*, n° 1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le problème de Dirichlet avec la frontière de Martin*. Note de M. **Marcel Brelot**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On développe une théorie du problème de Dirichlet (et même d'un problème plus général), analogue à celle connue pour un domaine euclidien et sa frontière euclidienne ordinaire, mais pour un espace de Green et la frontière de R. S. Martin.

1. La théorie de R. S. Martin ([1]) développée par cet auteur dans un domaine de l'espace R^3 est valable dans un espace de Green Ω ([2]). Elle introduit une certaine structure uniforme compatible avec la topologie de Ω et qui par complétion donne l'espace compact $\overline{\Omega}$, formé de Ω et de la frontière de Martin Ω^*. Dire qu'une suite $M_n \in \Omega$ tend vers un point $M_n \in \Omega^*$ équivaut à dire que $[G(M_n, P)/G(M_n, P_0)]$ (P_0 fixé quelconque dans Ω; G, fonction de Green) converge vers une fonction harmonique de $P \in \Omega$, notée $K(M, P)$ d'ailleurs continue de (M, P).

Soit u harmonique $\geqq 0$ dans Ω et A un compact de Ω^*. Les fonctions surharmoniques $\geqq 0$ majorant chacune u dans un voisinage de A admettent une enveloppe inférieure (harmonique) $u_A \geqq 0$ qu'on appellera réduite de u pour A. La théorie de Martin montre, ou peut se déduire du fait directement établi, que la fonction d'ensemble A, $u_A(P_0)$, se prolonge sur Ω^* selon une mesure de Radon $\mu_u \geqq 0$ (mesure dite *associée* à u, mesure « canonique » de Martin), et

$$u(P) = \int K(M, P)\, d\mu_u^M.$$

Un lemme nouveau qui sera essentiel, consiste en ce que u_A, qui vaut l'inté-

([1]) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 49, 1941, p. 137-172.

([2]) M. Brelot et G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 3, 1951, p. 199-263.

grale précédente étendue à A, est aussi l'enveloppe supérieure des fonctions sous-harmoniques ≥ 0, majorées par u et nulles séparément au voisinage de chaque point-frontière extérieur à A. Cela résulte de la nullité de la réduite de u_A pour tout compact ne rencontrant pas A.

2. On peut développer pour Ω et Ω^* une théorie du problème de Dirichlet analogue à la théorie (T) [3] connue dans un domaine euclidien, ou un domaine de Green d'un « espace $\mathcal{E}$ ». Nous allons même traiter un problème plus général, à partir d'une *fonction harmonique fixe* $h > 0$ *dans* Ω, qu'il suffira de prendre égale à 1 pour obtenir le « problème de Dirichlet ».

THÉORÈME 1. — *Soit f réelle sur la frontière de Martin Ω^* de l'espace de Green Ω. On considère dans Ω les fonctions u égales à $-\infty$ ou sous-harmoniques et telles que*

$$\lim_{P\in\Omega,\, P\to Q\in\Omega^*} \sup \frac{u(P)}{h(P)}$$

soit $< +\infty$ *et* $\leq f(Q)$.

Leur enveloppe supérieure est une fonction $\underline{\mathcal{D}}_{f,h}$, qui vaut $+\infty$, $-\infty$ ou est harmonique.

On définit de même $\overline{\mathcal{D}}_{f,h}$ égale à $-\underline{\mathcal{D}}_{-f,h}$ et

$$\underline{\mathcal{D}}_{f,h} \leq \overline{\mathcal{D}}_{f,h}.$$

Raisonnements analogues à ceux de (T).

En cas d'égalité et de valeur finie de ces $\mathcal{D}$, on dira que f est résolutive (relativement à h) et la valeur commune sera notée $\mathcal{D}_{f,h}$ (solution).

THÉORÈME 2. — *Soit f finie continue :*

a. f est résolutive et $\mathcal{D}_{f,h} = \int K(M, P) f \, d\mu_h^{(M)}$.

b. Soit F *un prolongement fini continu de f dans Ω et Ω_n une suite quelconque de domaines relativement compacts dans Ω, et tendant en croissant vers Ω. La solution classique* $H_{Fh}^{\Omega_n}$ *tend vers* $\mathcal{D}_{f,h}$ (*uniformément localement*).

On montre (a) en se ramenant à $f \geq 0$, l'approchant par une fonction en escalier constante dans des morceaux dont la frontière est de mesure μ_h nulle, puis utilisant les propriétés de h_A. (b) résulte de (a) à peu près comme dans (T).

THÉORÈME 3. — *Pour que f soit résolutive* (*relativement à h*), *il faut et il suffit qu'elle soit sommable-$d\mu_h$ et*

$$\mathcal{D}_{f,h}(P) = \int K(M, P) f(M) \, d\mu_h^M.$$

---

(3) *Voir* le Mémoire initial pour un domaine euclidien borné, de M. BRELOT, *Acta litt. ac. sc. Szeged*, 9, 1939, p. 133-153 et des extensions pour un espace $\mathcal{E}$ dans l'article de M. Brelot et G. Choquet cité dans la Note précédente. Dans cet article la question de la résolutivité est séparée de l'étude de la solution à la frontière, ce qui est essentiel pour l'adaptation ici.

Il suffit de reprendre le processus du raisonnement de (T), en traitant d'abord le cas de f semi-continue.

La mesure μ_h analogue aux mesures harmoniques des divers problèmes antérieurs de Dirichlet a des applications similaires.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une conséquence de l'emploi de l'Analyse symbolique à la résolution d'une équation fonctionnelle.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons l'équation fonctionnelle, dans laquelle nous supposerons s réel et où l'inconnue est $\varphi(s)$:

$$s\varphi(s) + \lambda[\varphi(s-\alpha) + \varphi(s+\alpha)] = d, \tag{1}$$

λ, α et d étant des constantes réelles (α, $\lambda > 0$).

Supposons que l'on puisse poser, au sens de Laplace $\varphi(s) \subset f(t)$ et que l'on ait $f(0) = d$; alors

$$f'(t) \supset s\varphi(s) - d$$

et l'équation (1) se présente comme l'image de l'équation différentielle en $f(t)$

$$f'(t) + 2\lambda f(t)\operatorname{ch}\alpha t = 0$$

de solution

$$f(t) = d\,e^{-\frac{2\lambda}{\alpha}\operatorname{sh}\alpha t}$$

Ainsi l'équation (1) admet la solution

$$\varphi(s) = d\int_0^\infty e^{-st} e^{-\frac{2\lambda}{\alpha}\operatorname{sh}\alpha t}$$

Or, on sait qu'avec $z > 0$, on a

$$e^{-z\operatorname{sh}t} \supset \pi\frac{\mathcal{J}_s(z) - \mathrm{J}_s(z)}{\sin \pi s} \qquad [\mathcal{R}|s| > 0],$$

correspondance dans laquelle $\mathrm{J}_s(z)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre s, et $\mathcal{J}_s(z)$ la fonction d'Anger

$$\mathcal{J}_s(z) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(s\varphi - z\sin\varphi)\,d\varphi$$

qui, pour s entier, se confond avec $\mathrm{J}_s(z)$.

Ainsi la solution de (1) s'écrit, après quelques transformations opérationnelles classiques

$$\varphi(s) = \frac{\pi d}{\alpha}\,\frac{\mathcal{J}_{\frac{s}{\alpha}}\left(\frac{2\lambda}{\alpha}\right) - \mathrm{J}_{\frac{s}{\alpha}}\left(\frac{2\lambda}{\alpha}\right)}{\sin\frac{\pi s}{\alpha}}. \tag{2}$$

En portant cette expression de $\varphi(s)$ dans l'équation (1) et en posant $s/\alpha = \nu$, $\lambda/s = z$ il vient

$$\mathcal{J}_\nu(2\nu z) - J_\nu(2\nu z) - z[\mathcal{J}_{\nu-1}(2\nu z) + \mathcal{J}_{\nu+1}(2\nu z) - J_{\nu-1}(2\nu z) - J_{\nu+1}(2\nu z)] = \frac{\sin \pi\nu}{\pi\nu}$$

soit, compte tenu de

$$J_{\nu-1}(2\nu z) + J_{\nu+1}(2\nu z) = \frac{1}{z} J_\nu(2\nu z)$$

et en posant $2\nu z = u$,

$$\mathcal{J}_\nu(u) - \frac{u}{2\nu}[\mathcal{J}_{\nu-1}(u) + \mathcal{J}_{\nu+1}(u)] = \frac{\sin \pi\nu}{\pi\nu}.$$

On retrouve la relation classique entre fonction de Anger d'indices successifs, relation qui généralise celle relative aux fonctions de Bessel, laquelle s'en déduit en supposant ν entier.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les zéros des dérivées successives des fonctions analytiques* (II). Note (*) de M. **Jean Combes**, présentée par M. Paul Montel.

1. Avec les notations de la Note I ([1]), *supposons que, pour tout* n, $r_n \leqq A n^\alpha$ (A, constante > 0; α, constante > -1). On a alors

$$A \overline{\lim} \sqrt[n]{(n!)^\alpha |a_n|} \geqq \log 2.$$

On peut ainsi définir une constante $W^{(\alpha)}$ comme le plus grand nombre qui puisse remplacer $\log 2$ au second membre de l'inégalité précédente, sans qu'elle cesse d'être vraie quelle que soit la fonction $f(z)$ ayant les propriétés indiquées. On verra au paragraphe 5 que $W^{(\alpha)}$ est finie. Il en résulte ([2]) :

Soit $f(z)$ une fonction analytique, non réduite à un polynome, dont chaque dérivée $f^{(n)}(z)$ à partir d'un certain rang s'annule en au moins un point z_n; si $\overline{\lim} |z_n|/n^\alpha = A$ (A fini > 0, $\alpha > -1$), $f(z)$ ne peut être de croissance moindre que (ordre $\rho = 1/(\alpha+1)$, type $(W^{(\alpha)}/A)^\rho)/\rho$.

On a $W^{(\alpha)} \geqq \log 2$.

On définirait de même, comme aux paragraphes 2 et 3, une constante $W_2^{(\alpha)}$ pour les fonctions paires (ou impaires), puis une constante $W_p^{(\alpha)}$. Et on a encore : $W_p^{(\alpha)} \geqq \lambda_p$.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 39.

([2]) On retrouve ainsi un théorème de Džrbašyan (d'après une analyse publiée dans les *Math. Reviews*, t. 14, 1953, p. 33). *Cf.* aussi Gontcharoff, *Détermination des fonctions entières par interpolation*, Paris, Hermann, 1937, p. 39-40.

2. Nous allons maintenant obtenir des limites supérieures des constantes introduites, en formant des exemples de fonctions $f(z)$. Nous utiliserons les remarques suivantes :

a. Soit $F(z) = \Sigma A_n z^n/n!$, les $|A_n|$ étant bornés, et soit $f(z) = \Sigma a_n z^n/n!$ avec $a_n = A_n/(n!)^\alpha$. α désigne une constante $\geqq -1$. Si $\alpha > -1$, $f(z)$ est une fonction entière; si $\alpha = -1$, $f(z)$ a un rayon de convergence $\geqq 1$. Posons $g_n(z) = (n!)^\alpha f^{(n)}(n^\alpha z)$. Dans tout domaine borné $F^{(n)}(z) - g_n(z)$ tend uniformément vers o lorsque $n \to \infty$.

b. En supposant de plus qu'*aucune fonction limite de la suite* $F^{(n)}(z)$ *n'est égale à la constante* o, on a : si toutes les $F^{(n)}$ à partir d'un certain rang présentent au moins un zéro dans le cercle $|z| \leqq R$, il en est de même des g_n à partir d'un certain rang dans le cercle $|z| \leqq R + \varepsilon$; si aucune $F^{(n)}$ ne s'annule à partir d'un certain rang dans le cercle $|z| \leqq R$, il en est de même des g_n dans le cercle $|z| \leqq R - \varepsilon$.

c. Utilisons le résultat *a* en prenant $F(z) = \sin z + \cos z$, ou $\sin z$, ou $\varphi_p(z)$ (*voir* Note I, § 2), ou une fonction vérifiant $F'(z) = F(z e^{i\varphi})$ (³). Les zéros de $F^{(n)}(z)$ dans le cercle $|z| \leqq R$ tendent vers ceux de $f^{(n)}(n^\alpha z)$. Il en résulte avec $\sin z + \cos z$, $W^{(\alpha)} \leqq \pi/4$; avec $\sin z$, $W_2^{(\alpha)} \leqq \pi/2$; avec $\varphi_p(z)$, $W_p^{(\alpha)} \leqq \lambda'_p$; avec les fonctions de Mme S. S. Macintyre, $W^{(\alpha)} < 0,7378$. Les mêmes résultats sont valables pour K, K_2, K_p puisque $K = W^{(-1)}$, ...

Introduisant l'hypothèse supplémentaire que *les* z_n *sont réels*, on définit des constantes correspondantes $\overline{W}$, $\overline{W}^{(\alpha)}$, $\overline{W}_p^{(\alpha)}$, ... Évidemment $W \leqq \overline{W}$, $W^{(\alpha)} \leqq \overline{W}^{(\alpha)}$, ... On sait (⁴) que $\overline{W} = \pi/4$. On trouve ici $\overline{W}^{(\alpha)} \leqq \pi/4$, $\overline{W}_2^{(\alpha)} \leqq \pi/2$, $\overline{W}_p^{(\alpha)} \leqq \lambda'_p$. D'autre part la méthode de Mme S. S. Macintyre pourrait être utilisée pour améliorer les limites supérieures indiquées pour $W_2^{(\alpha)}$ et $W_p^{(\alpha)}$.

Remarque. — Il semble très probable que $W^{(\alpha)}$, $\overline{W}^{(\alpha)}$, $W_p^{(\alpha)}$, ... sont indépendants de $\alpha \geqq -1$, et ont par suite pour valeur respective W, $\overline{W}$, W_p, ... Mais je n'ai pu l'établir complètement.

3. Dans tout ce qui précède, le théorème du paragraphe 1 a été utilisé sous sa deuxième forme, avec les Γ_n. Lorsqu'on peut estimer et faire intervenir les γ_n^p, on obtient des résultats plus précis.

Exemple. — On suppose $z_n = n$. On trouve $\gamma_n^p = (-1)^{n-p}[pn^{n-p-1}/(n-p)!]$(⁵), d'où résulte que $f(z)$ ne peut être de croissance moindre que (ordre 1, type ω) avec $\omega e^{\omega+1} = 1$. C'est le résultat de Gontcharoff.

Les détails des démonstrations des résultats qui précèdent, ainsi que d'autres applications, seront donnés dans un article qui paraîtra ultérieurement.

(³) *Cf.* S. S. Macintyre, *J. London Math. Soc.*, 22, 1947, p. 305-311.
(⁴) I. J. Schoenberg, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 40, 1936, p. 12-23.
(⁵) *Cf.* Gontcharoff, *loc. cit.*, p. 39.

TOPOLOGIE. — *Calcul de groupes d'homotopie des sphères.* Note de M. **Hirosi Toda**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Application de la Note précédente [1] au calcul des groupes $\pi_{n+r}(S_n)$ pour $9 \leqq r \leqq 13$.

1. Générateurs des composantes 2-primaires. — *Liste* :

(1) $\iota_n \in \pi_n(S_n)$ $(n \geqq 1)$ et $\eta_n \in \pi_{n+1}(S_n)$ $(n \geqq 2)$ sont des générateurs. $\omega_n \in \pi_{n+3}(S_n)$ $(n = 3,4)$, $\nu_n \in \pi_{n+3}(S_n) (n \geqq 4)$, $\tau'' \in \pi_{12}(S_5)$, $\tau' \in \pi_{13}(S_6)$, $\tau_n \in \pi_{n+7}(S_n) (n = 7,8)$ et $\sigma_n \in \pi_{n+7}(S_n) (n \geqq 8)$ sont définis par $\omega_3 \in \{ \eta_3, 2\iota_4, \eta_4 \}$, $\omega_4 = E\omega_3$, $\nu_{n+1} = E\nu_n (n \geqq 4)$, $2\nu_5 = E\omega_4$, $\tau'' \in \{ \nu_5, 8\iota_8, \nu_8 \}$, $2\tau' = E\tau''$, $2\tau_7 = E\tau'$, $\tau_8 = E\tau_7$, $\sigma_{n+1} = E\sigma_n (n \geqq 8)$ et $2\sigma_9 = E\tau_8$.

Introduisons les nouveaux éléments suivants :

(2) $\varepsilon_n \in \pi_{n+8}(S_n)$ $(n \geqq 3)$ défini par $\varepsilon_3 \in \{ \eta_3, \omega_4, \nu_7 \}$ et $\varepsilon_{n+1} = E\varepsilon_n$; alors $H(\varepsilon_3) = \nu_5 \circ \nu_8$ et $2\varepsilon_n = 0$.

(3) $\bar{\nu}_n \in \pi_{n+8}(S_n) (n \geqq 6)$ défini par $\bar{\nu}_n \in \{ \nu_n, \eta_{n+3}, \nu_{n+4} \}$; alors $H(\bar{\nu}_6) = \nu_{11} \pmod 2$, $8\bar{\nu}_6 = 0$ et $2\bar{\nu}_m = 0$ pour $m > 6$.

(4) $\mu_n \in \pi_{n+9}(S_n)$ $(n \geqq 3)$ défini par $\mu_3 \in \{ \eta_3, \omega_4, 8\iota_7, \nu_7 \}$ et $\mu_{n+1} = E\mu_n$; alors $H(\mu_3) = \tau''$, $\mu_4 \in \{ \eta_4, 2\iota_5, \tau'' \}$ et $2\mu_n = 0$.

(5) $\bar{\varepsilon}_n \in \pi_{n+10}(S_n)$ $(n \geqq 3)$ défini par $\bar{\varepsilon}_3 \in \{ \omega_3, 2\nu_6, \nu_9 \}$ et $\bar{\varepsilon}_{n+1} = E\bar{\varepsilon}_n$; alors $H(\bar{\varepsilon}_3) = \varepsilon_5$ et $2\bar{\varepsilon}_3 = \eta_3 \circ \eta_4 \circ \varepsilon_5$.

(6) $\bar{\mu}_n \in \pi_{n+11}(S_n)$ $(n \geqq 3)$ défini par $\bar{\mu}_3 \in \{ \eta_3, 2\iota_4, \mu_4 \}$ et $\bar{\mu}_{n+1} = E\bar{\mu}_n$; alors $H(\bar{\mu}_3) = \mu_5$; et $2\bar{\mu}_3 = \eta_3 \circ \eta_4 \circ \mu_5$.

(7) $\zeta_n \in \pi_{n+11}(S_n)$ $(n \geqq 5)$ défini par $\zeta_5 \in \{ \nu_5, 8\iota_8, \tau_8 \}$ et $\xi_{n+1} = E\xi_n$; alors $H(\zeta_5) = 8\sigma_9$ et $2\zeta_5 = \bar{\mu}_5 \pmod{2\bar{\mu}_5}$.

(8) $\delta' \in \pi_{23}(S_{11})$ et $\delta \in \pi_{24}(S_{12})$ définis par $\delta' \in \{ \sigma_{11}, 2\nu_{18}, \eta_{21} \}$ et $\delta \in \{ \sigma_{12}, \nu_{19}, \eta_{22} \}$; alors $H(\delta') = \eta_{21} \circ \eta_{22}$ et $H(\delta) = \eta_{23}$.

Les générateurs des 2-composantes de $\pi_{n+r}(S_n)$ pour $r \leqq 13$ sont obtenus par composition à partir des éléments (1)-(8) et du produit de Whitehead $[\iota_n, \iota_n]$. Par exemple, les générateurs des groupes [2] $\pi_{n+8}(S_n)_2$ sont ε_n, $\bar{\nu}_n$, $\tau_n \circ \eta_{n+7}$ et $\sigma_n \circ \eta_{n+7}$.

Dans le calcul de $\pi_{n+r}(S_n)_2$, nous avons obtenu les relations importantes que voici

$$(9) \quad \begin{cases} [\iota_9, \iota_9] = \sigma_9 \circ \eta_{16} + \varepsilon_9 + \bar{\nu}_9, & [\iota_{10}, \eta_{10}] = 2\sigma_{10} \circ \nu_{17}, \\ [\iota_{11}, \iota_{11}] = \sigma_{11} \circ \nu_{18}, & [\iota_{12}, \eta_{12}] = E\delta', \quad [\iota_{13}, \iota_{13}] = E\delta. \end{cases}$$

$$(10) \quad 2(\nu_5 \circ \sigma_8) = \bar{\varepsilon}_5 \pmod{2\bar{\varepsilon}_5}, \qquad \tau_7 \circ \nu_{14} = \nu_7 \circ \sigma_{10} \pmod 2.$$

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 42.

(2) Calculés par J. P. Serre, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2475.

2. Table des groupes $\pi_{n+r}(S_n)$ pour $9 \leqq r \leqq 13$. — Dans la table suivante l'entier h (resp. ∞) désigne le groupe cyclique d'ordre h (resp. infini); le groupe $\pi_{n+r}(S_n)$ est somme directe des sous-groupes cycliques indiqués dans chaque colonne; deux sous-groupes consécutifs d'une ligne horizontale se correspondent par la suspension E qui est toujours une injection ou une surjection; les homomorphismes α et γ sont des injections, β et β' sont de degré 2.

n	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
$r = 9$...		2	2	2	2	2	2	2	2	2				
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
			2	2	2	2	2	2 ↘ α						
							2	2	↘ 2	2				
						2	2	0	∞	0				
$r = 10$...	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
	2	4	4	↗ 8	8	8	8 ↘ β'							
			8 ↗ β				8	↘ 8	4	2	0			
		3	3	9	9	9	9	9	9	9	9			
			15	0			3	0						
$r = 11$...	2	4	4	8	8	8	8	8	8	8	8	8		
		2	2	0										
		2	2	0										
	4	0	2	2	↗ 4	2	2	2	0		∞	0		
	3	0	2	2 ↗ γ										
			2	0										
		3	3	9	9	27	27	27	27	27	27	27		
		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7		
$r = 12$...	4	0	2	2	0									
	2	0	2	2	16	0			4	0	2	2	0	
	2	0	2	2	0					2	2	0		
	21	0	2	0	15	0			3	0				
		2	2	0										
		2	2	0										
$r = 13$...	2	0	2	2	0		2	2	2	2	0			
	2	0	8	0						2	2	0	∞	0
		2	2	0							2	2	0	
				2	2	2	2	2	0					
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
			9	0										

Pour calculer les composantes p-primaires ($p \neq 2$) nous avons appliqué les résultats de H. Cartan (3) relatifs à $H(\Pi, n; Z_p)$, les relations d'Adem (4) et les suites exactes (1) (S'_p) et $(\tilde{S}'_p)$.

(3) *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 40, 1954, p. 467-471 et p. 704-707.
(4) *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 39, 1953, p. 636-638.

Remarque. — Soient $\alpha_n \in \pi_{n+3}(S_n)_3$ resp. $\beta_n \in \pi_{n+11}(S_n)_3$ les générateurs pour $n \geqq 3$ resp. $n \geqq 7$. Alors on a les générateurs suivants :

$$\alpha'_n = \{\alpha_n, 3\iota_n, \alpha_{n+3}\} \in \pi_{n+7}(S_n)_3 \quad (n \geqq 3), \qquad \alpha_n \circ \alpha'_{n+3} \in \pi_{n+10}(S_n)_3 \quad (n = 3, 4),$$
$$\gamma_n = \{\alpha_n, \alpha_{n+3}, \alpha_{n+6}\} \in \pi_{n+10}(S_n)_3 \quad (n \geqq 5), \qquad \{\alpha_n, 3\iota_n, \alpha'_{n+3}\} \in \pi_{n+11}(S_n)_3 \quad (n = 3, 4)$$

et

$$\alpha_n \circ \gamma_{n+3} \in \pi_{n+13}(S_n)_3 \qquad (n \geqq 3).$$

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines classes caractéristiques des variétés Kähleriennes compactes.* Note (*) de Mme **Madhumalati Apte**, présentée par M. Joseph Pérès.

Conditions pour que la classe de Chern de degré 2 d'une variété Kählerienne compacte, soit homologue à une classe effective ou à la classe fondamentale. Si la classe de Chern de degré 4 est nulle et si la variété Kählerienne est espace d'Einstein, elle est localement euclidienne.

Soit V_{2n} une variété Kählerienne, compacte, de forme fondamentale F, de dimension topologique $2n$. Si les Π définissent la connexion, on a

$$(1) \qquad d\Pi^\beta_\alpha = \Pi^\rho_\alpha \wedge \Pi^\beta_\rho - \Omega^\beta_\alpha; \qquad \Omega^\beta_\alpha = R^\beta_{\alpha,\lambda\mu^*} dz^\lambda \wedge dz^{\mu^*}.$$

A la courbure de Ricci est associée la forme quadratique extérieure, réelle, fermée

$$(2) \qquad \Phi = i R_{\lambda\mu^*} dz^\lambda \wedge dz^{\mu^*} = i\Omega^\alpha_\alpha = d(-i\Pi^\alpha_\alpha).$$

Ψ_r désigne la $r^{\text{ième}}$ classe caractéristique de Chern (1) de degré $2(n-r+1)$,

$$\Psi_r = \frac{1}{(2\pi i)^{n-r+1}(n-r+1)!} \delta^{i_1 i_2 \dots i_{n-r+1}}_{j_1 j_2 \dots j_{n-r+1}} \Omega^{j_1}_{i_1} \wedge \Omega^{j_2}_{i_2} \wedge \dots \wedge \Omega^{j_{n-r+1}}_{i_{n-r+1}}$$

1° D'après (2) la classe de Chern de degré 2 s'écrit,

$$\Psi_n = -\frac{1}{2\pi} i\Omega^\alpha_\alpha = -\frac{1}{2\pi}\Phi$$

et admet la décomposition de G. de Rham

$$\Phi = d\beta + H \qquad (\delta\beta = 0, \text{ H harmonique}).$$

Par l'utilisation des opérateurs M_h (2) ($M_0 = L$, $M_2 = \Lambda$) satisfaisant à la relation,

$$(3) \qquad [\delta M_h \Phi - M_h \delta\Phi] = (-1)^h [dM_{h+1}\Phi - M_{h+1} d\Phi]$$

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) *Voir* Chern, *Ann. Math.*, 1946, p. 113.

(2) *Voir* A. Lichnerowicz, *Colloque de Géométrie Diff.*, Louavin, 1951, dont nous prenons les notations.

on voit que

$$dM_1\beta = 0, \qquad \delta L\beta = 0, \qquad M_1 H = 0.$$

Décomposons H selon Lepage :

$$\Phi = d\beta + H_0 + \lambda F \qquad (\Lambda H_0 = 0,\ \lambda \text{ scalaire constant}).$$

Par intégration sur V_{2n} de $\Lambda\Phi = \delta M_1\beta + n\lambda$, on a

(4) $$\lambda = \frac{\int_{V_{2n}} R\, dv}{2nV} = \text{constante absolue} \qquad (V \text{ volume de } V_{2n}).$$

D'autre part, à l'aide des opérateurs L et Λ satisfaisant à la relation

$$\Lambda L \Psi = L\Lambda\Psi + (n-p)\Psi \qquad (\Psi \text{ une } p\text{-forme})$$

on établit

$$\frac{1}{2} RF = d\beta + \delta M_1 L\beta + n\lambda F.$$

En formant le produit scalaire $[\Phi, \Phi - (1/2)RF]$, on obtient

(5) $$(H_0, H_0) = \int_{V_{2n}} R_{ij} R^{ij}\, dv - \frac{1}{2}\int_{V_{2n}} R^2\, dv + \frac{(n-1)}{2nV}\left[\int_{V_{2n}} R\, dv\right]^2.$$

Il résulte de (4) et (5) que *pour que la classe de Chern de degré 2 d'une variété kählérienne, compacte soit* $\sim$ *à une classe effective, il faut et il suffit que* $\int R\, dv = 0$. *Pour qu'elle soit proportionnelle à la classe fondamentale, il faut et il suffit que*

$$\int R_{ij} R^{ij}\, dv - \frac{1}{2}\int R^2\, dv + \frac{(n-1)}{2nV}\left[\int R\, dv\right]^2 = 0.$$

2° La classe de Chern de degré 4 peut s'écrire

$$\Psi_{n-1} = \frac{1}{8\pi^2}(i\Omega_\alpha^\alpha \wedge i\Omega_\beta^\beta + \Omega_\beta^\alpha \wedge \Omega_\alpha^\beta)$$
$$= \frac{1}{16\pi^2}\left[(iR_{\lambda\mu^*} iR_{\gamma\delta^*} - iR_{\lambda\delta^*} iR_{\gamma\mu^*}) + (R^\alpha_{\lambda\mu^*\beta} R^\beta_{\gamma\delta^*\alpha} - R^\alpha_{\lambda\delta^*\beta} R^\beta_{\gamma\mu^*\alpha})\right] dz^\lambda \wedge dz^{\mu^*} \wedge dz^\gamma \wedge dz^{\delta^*}.$$

On montre facilement que

$$\Lambda^2\Psi_{n-1} = \frac{1}{16\pi^2}\left[\frac{R^2}{4} - R_{ij}R^{ij} + R^{\delta^*\alpha\mu^*\gamma} R_{\delta^*\alpha\mu^*\gamma}\right].$$

Si $R_{\alpha\beta^*} = (R/2n) g_{\alpha\beta^*}$, il vient

$$\Lambda^2\Psi_{n-1} = \frac{1}{16\pi^2}\left[\frac{R^2(n-2)}{4n} + R^{\delta^*\alpha\mu^*\gamma} R_{\delta^*\alpha\mu^*\gamma}\right].$$

Pour $n \geqq 2$ et $\Lambda^2\psi_{n-1}$ nulle, nous avons

$$R_{\delta^*\alpha\mu^*\gamma} = 0.$$

Ainsi *si* $\Lambda^2\psi_{n-1}=0$, *en particulier si la classe de Chern de degré 4 est nulle pour une variété kählérienne, compacte, espace d'Einstein, cette variété est nécessairement localement euclidienne.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'approximation d'une fonction caractéristique par sa série de Fourier.* Note de M. **Daniel Dugué**, présentée par M. Gaston Julia.

On connaît le théorème suivant sur les fonctions caractéristiques $\varphi(t)$.

Théorème I. — *Si la série de Taylor* $\varphi(0)+(t/1!)\varphi'(0)+\ldots+(t^n/n!)\varphi^{(n)}(0)+\ldots$ *a un rayon de convergence non nul cette série a pour somme* $\varphi(t)$ *dans son cercle de convergence* (*voir* par exemple P. Lévy, *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, p. 41).

Par contre si φ_1 et φ_2 sont des fonctions caractéristiques il peut parfaitement arriver que $\varphi_1(t)-\varphi_2(t)$ ne soit pas égal à la somme de la série de Taylor correspondante supposée convergente (la circonstance où φ_1 et φ_2 sont distinctes et sont les fonctions caractéristiques de variables ayant même suite de moments est un cas particulier de ce fait). Nous allons établir le résultat suivant :

Théorème II. — *La série de Fourier d'une fonction caractéristique converge uniformément et sa somme est égale à la fonction caractéristique* (*aux bornes de l'intervalle sur lequel est prise la série de Fourier la fonction caractéristique doit être remplacée par la moyenne des deux valeurs aux bornes de l'intervalle*).

Par conséquent si deux fonctions caractéristiques ont même série de Fourier sur un intervalle, elles coïncident dans cet intervalle. La démonstration est analogue à la démonstration de la formule de réciprocité de Fourier.

Pour que la série de Fourier d'une fonction $\varphi(t)$ converge en t, il faut et suffit que l'intégrale

$$\int_0^{\pi}\frac{\sin\left(p+\frac{1}{2}\right)u}{u}\left(\varphi(t)-\frac{\varphi(t+u)+\varphi(t-u)}{2}\right)du$$

tende vers 0 quand p augmente indéfiniment. Ici $\varphi(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{itx}\,d\mathrm{F}(x)$. Par conséquent il faut établir que :

$$\int_0^{\pi}\frac{\sin\left(p+\frac{1}{2}\right)u}{u}\,du\int_{-\infty}^{+\infty}e^{itx}(1-\cos ux)\,d\mathrm{F}(x)$$

tend vers 0 quand p augmente indéfiniment. Le théorème de Fubini sur la permutation des intégrales peut s'appliquer ici. On a donc a étudier

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{itx}\,d\mathrm{F}(x)\int_0^{\pi}\frac{\sin\left(p+\frac{1}{2}\right)u}{u}(1-\cos ux)\,du.$$

Il est facile de voir que la seconde intégrale tend uniformément en x vers zéro, pour p suffisamment grand et x borné et qu'elle est bornée dans les autres cas. Il en résulte que l'intégrale double tend uniformément en t vers zéro quand p augmente indéfiniment.

L'approximation avec laquelle on peut calculer la fonction caractéristique par ce procédé est évidemment moins bonne que par le moyen de la série de Taylor. L'ordre de grandeur du reste après le calcul des $2n+1$ premiers termes (c'est-à-dire jusqu'aux termes en $\cos nt$ et $\sin nt$) est celui du plus grand des infiniment petits $1/n$ et

$$\left[1-F\left(\alpha\left(n+\frac{1}{2}\right)\right)+F\left(-\alpha\left(n+\frac{1}{2}\right)\right)\right]$$

α étant un nombre inférieur à 1, c'est-à-dire $1/n$ pour toutes les lois de probabilité ayant un moment du premier ordre.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la probabilité de valeurs de fonctions. Application à la cristallographie.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous établissons dans cette Note deux théorèmes du calcul de probabilités sous une forme que nous croyons nouvelle. Nous les appliquons ensuite à la statistique des facteurs de structure et à leur détermination de signes en cristallographie.

Définitions. — Soient n variables stochastiques $x_1, \ldots x_n$ et soit $dx_1 \ldots dx_n$ la probabilité élémentaire, définie de telle sorte que

$$(1) \qquad \int_0^1 \prod_{j=1}^{n} dx_j = \int_0^1 \cdots \int_0^1 dx_1 \ldots dx_n = 1.$$

Soit $\partial(z-a)$ la fonction de Dirac, nulle pour $z \neq a$, infinie pour $z=a$ et telle que

$$(2) \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \partial(z-a)\, dz = 1$$

Soit enfin une fonction $F(x_1, \ldots x_n)$ prenant toutes ses valeurs dans l'intervalle $0 < x_j < 1$ $(j=1, \ldots, n)$. Elle peut être zéro à l'extérieur de l'intervalle ou encore être périodique.

Théorème I. — *La probabilité* $P(A)\, dA$ *pour que la fonction* $F(x_1, \ldots x_n)$ *des n variables indépendantes* $x_j (j=1, \ldots, n)$ *prenne des valeurs comprises entre* A *et* $A + dA$ *est telle que*

$$(3) \qquad P(A) = \int_0^1 \partial(F-A) \prod_{j=1}^{n} dx_j$$

(*) Séance du 3 janvier 1955.

THÉORÈME II. — *La probabilité composée* $P(A_1, \ldots A_m)\prod_{k=1}^{m} dA_K$ *pour que les fonctions* $F_k(x_1, \ldots x_n)$ *des* n *variables indépendantes* x_j $(j = 1, \ldots, n)$ *prennent des valeurs comprises respectivement entre* A_k *et* $A_k + dA_k$ $(k = 1, \ldots m)$ *est telle que*

$$(4) \qquad P(A_1, \ldots, A_m) = \int_0^1 \prod_{k=1}^{m} \partial(F_k - A_k) \prod_{j=1}^{n} ax_j.$$

Ces énoncés satisfont aux axiomes de la théorie de probabilités tels que positivité et additivité de la probabilité pour deux domaines n'ayant pas de point commun. En outre la probabilité intégrée sur toutes les valeurs de A_k est égale à l'unité en vertu de (1) et (2). La représentation suivante de la fonction de Dirac

$$(5) \qquad \partial(F - A) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[2\pi i(F - A)u]\, du$$

est particulièrement indiquée quand les fonctions F_k sont des sommes de fonctions à une seule variable de la forme

$$(6) \qquad F_k(x_1, \ldots, x_n) = g_{1k}(x_1) + g_{2k}(x_2) \ldots + g_{nk}(x_n),$$

car alors $P(A_1, \ldots A_m)$ peut s'écrire sous la forme

$$(7) \qquad P(A_1, \ldots, A_m) = \int_{-\infty}^{\infty} K(u_1, \ldots, u_m) \prod_{k=1}^{m} \exp(-2\pi i A_k u_k)\, du_k$$

où

$$(8) \qquad K(u_1, \ldots, u_m) = \prod_{j=1}^{n} \left[\int_0^1 \exp\left[2\pi i \sum_{k=1}^{m} u_k g_{jk}(x_j) \right] dx_j \right]$$

est un produit d'intégrales opérant chacune sur une seule variable.

Les facteurs de structure en cristallographie sont des fonctions de la forme (6), avec la seule différence qu'on substitue aux variables x_j des vecteurs $\mathbf{x}_j$ et qu'à l'élément différentiel dx_j on substitue l'élément de volume $dv(\mathbf{x}_j) = dx_j\, dy_j\, dz_j$. On voit aisément que par notre méthode directe on obtient pour $P(A_1, \ldots, A_m)$ une formule concise, essentiellement équivalente à l'ensemble des formules [(8), (9), (14), (15), (16) du Mémoire de Hauptmann et Karle (1).

La formulation (4) montre de plus que la densité de probabilité $\prod_k \partial(F_k - A_k)$ est nulle dans les régions « défendues » des cartes empiriques dressées par Vand (2) et dont elle contient toute l'information. On peut montrer que la

(1) *Acta Crystallographica*, 7, 1954, p. 369.
(2) *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 343.

statistique de Wilson ([3]) est une première approximation de (3) et que les relations statistiques établies par Woolfson ([4]) découlent immédiatement de (4). Nous trouvons par exemple que la probabilité pour que le facteur de structure unitaire ([5]) $U(h)$ ait le signe de $U(h')U(h+h')$ est

$$(9) \qquad P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\alpha\,|U(h)U(h')|\,(\,|U(h+h')| + |U(h-h')|\,s(h+h')s(h-h'))$$

ou

$$\alpha = \sum_{j=1}^{N} \frac{n_j^3}{\left(\sum_{j=1}^{N} n_j^2\right)^3}.$$

α se réduit à N (= nombre total d'atomes) dans le cas d'atomes égaux. La formule (9) est plus précise que celle de Woolfson ([4]), car elle montre que la probabilité (9) n'est certainement supérieure à 1/2 que lorsque $|U(h+h')| > |U(h-h')|$ [*voir* aussi Bertaut et Pepinsky ([6])].

Quoique les formules du texte s'appliquent aux fonctions F réelles (et groupes centrosymétriques), la généralisation de (3), (4), (7) et (8) pour des fonctions F complexes (et groupes non centrosymétriques) est immédiate en remarquant que

$$\partial[F - (A + iB)] = \partial(F_R - A)\,\partial(F_I - B)$$

où F_R et F_I sont les parties réelles et imaginaires de F et en envisageant la probabilité $P(A_1, \ldots, A_m; B_1, \ldots, B_m)\,dA_1, \ldots, dA_m\,dB_1, \ldots, dB_m$.

Un mémoire approfondissant cette étude et décrivant les limitations de la méthode paraîtra ailleurs.

HYDRAULIQUE. — *Sur une méthode de calcul des oscillations en masse de l'eau dans les cheminées d'équilibre.* Note de M. **Pierre Moons**, transmise par M. Léopold Escande.

Variante à la méthode de Pressel permettant d'obtenir des résultats très précis avec une convergence rapide.

Si l'on veut tenir compte des pertes de charge dans la conduite d'amenée,

---

([3]) *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 318.
([4]) *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 61.
([5]) Voir pour les notations D. Harker et J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 70.
([6]) *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 214.

les équations fondamentales des oscillations en masse

$$(1) \qquad \frac{L}{g}\frac{dw}{dt} + z \pm P w = 0,$$

$$(2) \qquad wf = F\frac{dz}{dt} + Q \quad (^1)$$

ne sont intégrables mathématiquement que dans le cas de la fermeture brusque et complète. En pratique, on est donc obligé d'utiliser des méthodes approchées.

Parmi celles-ci, la méthode de Pressel (par essais et vérifications successives) a retenu notre attention [2].

Elle est basée sur le principe des différences finies et fait intervenir les valeurs moyennes de w, z et Q, pour un certain intervalle de temps. Pressel se donne une valeur de Δz (différence finie remplaçant dz), et la vérifie en se servant des équations (1) et (2). La méthode se révèle malheureusement divergente, pour les dimensions habituellement rencontrées.

Nous avons démontré, que, si l'on se donne un Δw au lieu d'un Δz, la méthode sera convergente dans les cas pratiques courants.

De plus, nous avons vérifié que la convergence était extrêmement rapide, c'est-à-dire, que la plupart du temps, il n'est pas nécessaire de recommencer une seconde fois les calculs.

Partant d'une méthode par essais et vérifications successives, nous sommes donc arrivé à une méthode par approximations successives d'emploi très commode.

Une autre conséquence de la convergence rapide, est que toute erreur se corrige automatiquement au second cycle de calculs.

Nous avons appliqué cette méthode au cas de la fermeture brusque et complète, et l'avons comparée aux résultats donnés par l'intégration mathématique. L'écart relatif trouvé a été de 0,065 % pour un intervalle de temps de 5 s, et de 0,15 % pour un intervalle de temps de 20 s.

La précision est donc excellente, et peu sensible à un accroissement de l'intervalle de temps.

De plus, la méthode s'adapte très bien à des difficultés supplémentaires, telles qu'un étranglement, ou a l'obligation de tenir compte des conditions de réglage.

---

(1) L. ESCANDE, *Hydraulique générale*, 3, 1943, p. 10, Privat, Toulouse.
(2) C. JAEGER, *Hydraulique technique*, trad. Laronde, 1954, p. 203, Dunod, Paris.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur la combustion vibratoire en régime de cliquetis dans un moteur à carburation.* Note (*) de M. **Michel Durin**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit les observations faites sur un moteur à carburation, en étudiant l'évolution de la pression dans la chambre de combustion. Nous avions mis en évidence des pressions vibratoires de faible amplitude (de l'ordre de 0,2 hpz) dont la fréquence variait de 5 800 à 14 500 Hz suivant la valeur de l'avance à l'allumage.

Nous voulons, dans cette Note, signaler les résultats obtenus sur le même moteur en étudiant la fréquence des vibrations de grande amplitude qui caractérisent le cliquetis; nous avons, à cet effet, utilisé des manogrammes obtenus avec deux capteurs à capacité dont les membranes avaient des fréquences propres, respectivement de 63 000 et 110 000 Hz.

Le phénomène vibratoire comprend un certain nombre d'oscillations de pression qui apparaissent au voisinage du point mort haut et s'amortissent au cours de la détente.

On ne constate aucune pseudo-période bien définie : le temps relevé entre deux maximums consécutifs d'un même manogramme croît de 40 μs lors de la 4e oscillation à 60 μs lors de la 23e et à 85 μs pour la 50e.

Les « fréquences » correspondantes sont donc de 24 500, 16 500 et 12 000 Hz.

De plus, dans un même train, la durée de l'oscillation la plus brève varie d'une façon très sensible en fonction du rapport volumétrique.

Pour les trois valeurs suivantes du rapport volumétrique : 6,3, 7,3 et 8,3 on obtient respectivement : $t_1 = 45$ μs, $t_2 = 40$ μs, $t_3 = 29$ μs correspondant à des « fréquences » de 23 000, 25 000 et 34 800 Hz.

En raison des valeurs élevées de leurs maximums, de leur diminution rapide au cours du cycle et de leur variation en fonction du rapport volumétrique on doit conclure que ces « fréquences » caractérisent des ondes de pression qui se déplacent entre le dessus du piston et le fond de la chambre de combustion.

Avec un rapport volumétrique de 7,3, la distance à parcourir par l'onde de pression est de l'ordre de 18×2 mm. Connaissant la « fréquence » (25 000 Hz), on en déduit la vitesse de propagation qui est de 900 m/s, ce qui correspond à une température des gaz de l'ordre de 2 000° K.

La diminution de la fréquence au cours de la détente s'explique, d'une part, par la diminution de la température du milieu dans laquelle se propage

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1380.

l'onde et, d'autre part, par l'accroissement de la distance à parcourir du fait que le piston s'éloigne du fond de la chambre de combustion.

De même, l'augmentation de la température et la diminution de la distance de parcours de l'onde permettent d'expliquer l'augmentation de la « fréquence » lorsque l'on fait croître le rapport volumétrique.

PHOTOÉLASTICIMÉTRIE. — *Application de la microphotoélasticimétrie à l'étude de la déformation plastique.* Note (*) de M. **Marcel Bonvalet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Reprenant une idée de A. Mesnager, R. Fleury et F. Zandman [1] ont récemment proposé l'emploi de la photoélasticimétrie par réflexion pour l'étude fine des déformations dans les pièces mécaniques. La présente Note indique certains résultats que nous avons obtenus par leur technique.

Les pièces à étudier sont recouvertes d'une couche de résine éthoxylique pouvant rester élastique, alors que le métal sous-jacent subit une déformation plastique. En raison de la parfaite adhérence de la substance, la biréfringence locale du vernis repère exactement les allongements principaux du métal. Les isoclines donnent la direction des tensions principales et les isochromatiques fournissent la différence des allongements principaux en un point, d'où résulte le glissement $\gamma = (1/2)[\varepsilon_1 - \varepsilon_2]$.

Nous citerons deux essais de tractage. L'un fut opéré sur une éprouvette plate, en acier XC 10, percée en son centre d'un trou circulaire. Pendant la période d'allongement élastique le vernis recouvrant l'éprouvette prend une coloration au début assez plate, qui évolue au cours du tractage et donne autour du trou le « papillon » de la déformation élastique. Au moment du décrochement (phénomène de Portevin-Le Châtelier), on observe le phénomène suivant : autour du trou et perpendiculairement à la direction de traction, apparaissent les teintes indiquant la formation de deux glissements, symétriques. Ces glissements se propagent et donnent naissance à des glissements secondaires, inclinés à 45° environ sur eux, perturbant la distribution précédente des biréfringences.

A partir d'un certain taux d'écrouissage apparaît de nouveau un « papillon » semblable au précédent, aux teintes bien différenciées. Cependant, un examen au microscope polarisant (grossissement 120) montre que les plages isochromatiques sont en réalité constituées par une multitude de points colorés, suggérant immédiatement l'enchevêtrement de cristaux qui, sollicités différemment, ont eu des « réponses photoélastiques » diffé-

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(1) R. Fleury et F. Zandman, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1559.

rentes. On peut facilement prétendre à observer des plages granulaires biréfringentes de 10^{-4} mm^2 et probablement moins encore.

Le vernis signale en outre par ses teintes aux extrémités de l'éprouvette, l'apparition de lignes de Lüders, inclinées de 45° sur la direction de traction, dont le réseau orthogonal devient de plus en plus dense avec l'écrouissage et finit même par donner une teinte d'aspect uniforme résultant d'un enchevêtrement cristallin.

L'autre essai, opéré sur une éprouvette en duralumin, a commencé par donner le « papillon », mais d'une part les lignes de Lüders n'ont pas apparu, et d'autre part l'aspect des plages isochromatiques examinées au microscope polarisant, avec le même grossissement de 120, est resté continu. Cette différence de comportement tient vraisemblablement au fait que la courbe de traction du duralumin ne présente pas les décrochements caractéristiques de l'acier.

On aperçoit sur ces exemples les avantages de la méthode actuelle d'observation et de mesure. En particulier les indications obtenues sont absolument locales; il suffit pour cela d'avoir des couches de vernis assez fines. Les biréfringences relevées résultent immédiatement du déplacement et de la déformation des grains. Leur examen au microscope donne des renseignements sur les tensions internes dues à la déformation plastique des grains individuels. Sans aucune précaution spéciale, on peut déceler une différence $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ des allongements principaux en un point de l'ordre de 2.10^{-5}. On pourrait grandement améliorer les mesures par l'emploi d'analyseurs à pénombre. Les isoclines donnent immédiatement à l'échelle microscopique les directions des tensions principales en un point, indications inaccessibles aux jauges extensométriques à fil résistant et aux rayons X.

Signalons enfin que nous avons pu déterminer à l'avance l'endroit exact de la rupture d'une éprouvette métallique en flexion. Un examen micrographique effectué après rupture a révélé une paille à l'endroit signalé. Le procédé semble donc susceptible de permettre la surveillance continue de pièces travaillant à la limite de sécurité. Il suffirait de les revêtir, lors de leur première mise en œuvre d'une mince couche photoélastique dont la biréfringence manifesterait les déformations éprouvées en service.

RELATIVITÉ. — *L'action photonique en gravitation et en cosmologie.* Note de M. **Hervé Fabre**, présentée par M. Jean Chazy.

Le présent essai a pour but de compléter la théorie de la gravitation en la rapprochant des théories ondulatoires assujetties aux constantes c, h et m_0 (m_0, masse propre du photon).

1. Mon point de départ est l'interprétation quantique du potentiel de gravi-

tation U d'une particule matérielle élémentaire dans l'espace-temps de la relativité restreinte. J'écris l'équation en U, qui est l'équation statique des ondes de L. de Broglie, sous la forme

$$\text{(A)} \qquad \nabla\left(\frac{1}{2}-\frac{U}{c^2}\right)+\frac{k^2}{2}=k^2\left(\frac{1}{2}-\frac{U}{c^2}\right) \text{ avec } k=\frac{2\pi c m_0}{h}.$$

La solution en e^{-kr}/r représente le potentiel hors du voisinage infinitésimal de la particule; elle ne doit pas être étendue à un corps massif.

2. Je passe en relativité générale en prenant une forme de conservation d'impulsion-énergie telle que

$$\text{(B)} \qquad G_{\alpha\beta}+\lambda g_{\alpha\beta}=\lambda\left(W_{\alpha\beta}-\frac{1}{2}g_{\alpha\beta}W\right),$$

et en regardant (A) comme sa dégénérescence quasi-newtonienne pour la valeur 4 des deux indices; c'est de cette manière que l'équation d'Einstein en G_{44} se réduit à l'équation de Laplace-Poisson par un calcul d'approximation. Mais ici, il y a lieu de retenir quelques-unes des quantités constantes ou variables négligées dans la dégénérescence ordinaire, et de poser qu'elles sont de l'ordre de k^2. On a ainsi une correspondance d'ordre de petitesse, d'une part entre λ, constante cosmologique, et $k^2/2$, d'autre part entre les seconds membres de $(B)/g_{44}$ et de (A).

3. Sans pouvoir préciser la relation entre λ et k^2 autrement que par l'ordre commun de petitesse, je considère (B) comme une loi d'action photonique élargissant la loi-cadre $G_{\alpha\beta}+\lambda g_{\alpha\beta}=0$ donnée par Einstein. Les termes en W sont les termes d'action; ils équivalent à la présence d'un fluide cosmique continu parfait dont la densité et la pression, fonctions des coordonnées et de m_0, s'annuleraient avec m_0. Ce fluide fictif peut d'ailleurs avoir une densité négative.

4. Généralisant (B) pour le cas intérieur, j'écris la loi complète de la gravitation dans un milieu matériel :

$$\text{(C)} \qquad G_{\alpha\beta}+\lambda g_{\alpha\beta}=\varkappa\left(T_{\alpha\beta}-\frac{1}{2}g_{\alpha\beta}T\right)+\lambda\left(W_{\alpha\beta}-\frac{1}{2}g_{\alpha\beta}W\right),$$

(C), loi d'action, étant caractérisée, comme (B), par la double présence de λ. De (B) et de (C) découlent des *ds^2 d'action* exprimant une métrique différente, à l'ordre de λ, de la métrique des ds^2 einsteiniens ou *ds^2 de cadre*.

5. Je traite deux cas de la loi d'action en utilisant la propriété fondamentale suivante : les univers statiques du type d'Einstein et ceux du type de de Sitter passent d'un de ces types à l'autre (avec des coordonnées convenablement choisies) quand on leur applique la loi d'action. Je pose, en outre, et les résultats le justifieront, que la vitesse de l'énergie obéit à une équation unique annulant les ds^2 de cadre et d'action.

6. Il en résulte que le ds^2 d'action pour l'univers de de Sitter se déduit

du ds^2 de cadre par transformation conforme, au moyen du facteur $1/(1-\lambda r^2/3)$. Ce facteur seul, en effet, rend le terme en dt^2 de de Sitter égal à celui d'Einstein, et après cela la substitution $r^2(1+\lambda\rho^2/3)=\rho^2$ donne au ds^2 d'action la forme d'Einstein, mais avec $-\lambda/3$ comme constante cosmologique; λ étant positif, cet univers en ρ est ouvert.

7. On obtient une propriété réciproque en partant du ds^2 d'Einstein, que le facteur d'action $1/(1-\lambda r^2)$ transforme en ds^2 d'univers de de Sitter ouvert en ρ tel que $r^2(1+\lambda\rho^2)=\rho^2$, avec $\lambda=-\lambda'/3$.

8. Dans les deux cas précédents, le fluide associé aux photons de gravitation est homogène, avec $2\delta=-3p/c^2$ comme équation caractéristique. Si l'on passe au cas général, le fluide est hétérogène, et je me contente de proposer une forme approchée du ds^2 d'action pour le champ solaire extérieur, avec le facteur $(1-2\mu e^{-lr\sqrt{\lambda}}/r)/(1-2\mu/r-\lambda r^2/3)$.

9. L'action photonique s'exprime encore par un facteur d'action dans les univers non statiques :

$$\frac{R_0^2}{R^2\cos^2\psi}\{c^2dt^2-R^2[d\psi^2+\sin^2\psi(d\theta^2+\cos^2\theta\, d\varphi^2)]\},\qquad \text{avec}\quad \sin\psi=\frac{r}{R},$$

représente le ds^2 d'action correspondant à l'univers à rayon variable R de Lemaître; le coefficient d'action de dt^2, dans cette forme d'univers, tend vers zéro pour $R\to\infty$, ce qui pose la question du devenir de la matière. L'apparence statique est obtenue au moyen des substitutions $tg\psi=\rho/R_0$ et $d\tau=R_0\,dt/R(t)$, qui donnent un univers ouvert de de Sitter.

10. L'univers des galaxies se présente sous deux aspects statiques différents; l'aspect photométrique, fermé, et l'aspect parallactique, ouvert. Cela à cause de r, lié à la distance photométrique (cadre), et de $R\rho/R_0$, lié à la distance parallactique (action), avec identification à ces distances pour R constant.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Diffraction par une ouverture d'Univers tridimensionnelle plane du genre temps.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Ce problème a été considéré à plusieurs reprises par nous-même ([1]) et par Moshinsky ([2]). Partant des formules de notre précédente Note ([3]), nous voulons préciser ici notre raisonnement et notre formule, essentiellement compatibles avec ceux de Moshinsky.

([1]) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 724; *Particules fondamentales et noyaux* (*Colloques internationaux du C. N. R. S.*), Paris, 1953, p. 207-216.

([2]) *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 625-631; *Rev. Mexic. de Fis.*, 1, 1952, p. 151-164; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2395.

([3]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1357.

$\psi(x)$ désignant une solution de l'équation de Gordon, $D(x'-x)$ le propagateur de Stueckelberg-Schwinger, $\sigma(x)=0$ ou σ une hypersurface quelconque du genre espace, on a la formule covariante de résolution du problème de Cauchy ([3]) impliquant une intégrale étendue à σ, et due initialement à Schwinger,

$$(1) \qquad \psi(x') = \langle D(x'-x) \mid \psi(x) \rangle_\sigma = \langle \sigma \rangle.$$

Du fait que la fonction de x, $D(x'-x)$, solution de l'équation de Gordon, est nulle dans l'*ailleurs* de x', et du fait de l'équation de continuité du courant de Gordon, on a plus généralement

$$(2) \qquad \psi(x') = \langle \Sigma \rangle,$$

l'intégrale étant étendue cette fois à une cloison quelconque du demi-cône isotrope *passé* ou du demi-cône isotrope *futur* de x'.

Prenons σ du genre espace infiniment loin dans le passé ($\sigma=\sigma_-$) puis infiniment loin dans le futur ($\sigma=\sigma_+$) de x', et soit $x_1=0$ un hyperplan arbitraire τ du genre temps situé à distance finie. Il sépare σ_- en deux domaines, σ_{--} et σ_{+-}, et de même σ_+ en σ_{-+} et σ_{++}, le premier signe étant celui de $x_1-x'_1$ et le second celui de $-i(x_4-x'_4)$. La partie de τ intérieure au cône isotrope $[x']$ de sommet x' est formée de deux domaines, τ_{--} et τ_{-+} si $x'_1>0$, τ_{+-} et τ_{++} si $x'_1<0$, la convention des indices étant la même que précédemment. Si nous orientons les quatre hypersurfaces τ dans le même sens que les quatre hypersurfaces σ relativement aux droites issues de x', il résulte des précédentes considérations de continuité que l'on a les égalités entre intégrales

$$(3) \qquad \langle \sigma_{ij} \rangle = \langle \tau_{ij} \rangle \qquad (i, j = \pm, \pm).$$

D'autre part, l'argument de la phase stationnaire de Fresnel montre qu'avec des sources à l'infini chaque composante spectrale k du ψ est excitée exclusivement par la source de direction $x-x'$ colinéaire à k. Il suit de là que

$$(4) \qquad \langle \sigma_{--} \rangle = \langle \sigma_{++} \rangle, \qquad \langle \sigma_{+-} \rangle = \langle \sigma_{-+} \rangle.$$

Nous pouvons donc récrire (1) suivant :

$$(5) \qquad \psi(x') = -\frac{i}{2k_0} \iiint_{x_1=0} D(x'-x)\,[\partial^1]\,\psi(x)\,\varepsilon(x'-x)\,d\tau_1,$$

$$(6) \qquad d\tau_1 = -i\,dx_2\,dx_3\,dx_4 > 0, \qquad \varepsilon(x'-x) = \begin{cases} +1 & \text{sur } \tau_{--} \text{ ou } \tau_{++}, \\ -1 & \text{sur } \tau_{+-} \text{ ou } \tau_{-+}. \end{cases}$$

En considérant les développements de Fourier ([3]) de $\psi(x)$ et de $D(x'-x)$, l'on voit aisément l'orthogonalité intégrale au sens (5) de deux ondes planes de k différents, et le fait que les deux termes de l'intégrale (5) sont égaux :

$$(7) \qquad \psi(x') = \frac{i}{k_0} \iiint_{x_1=0} \psi(x)\,\partial^1 D(x'-x)\,\varepsilon(x'-x)\,d\tau_1,$$

$$(8) \qquad \psi(x') = -\frac{i}{k_0} \iiint_{x_1=0} D(x'-x)\,\partial^1 \psi(x)\,\varepsilon(x'-x)\,d\tau_1;$$

(5), (7), (8) sont les extensions relativistes des formules classiques de la diffraction de Kirchhoff et de Rayleigh ([4]). Remarquons bien que ces intégrales ne représentent le ψ que d'un seul côté de l'hyperplan $x_1 = 0$; leur premier membre subit une discontinuité pour $x'_1 = 0$, et les équations intégrales obtenues en faisant $x'_1 = \pm 0$ sont différentes.

Supposons que $x_1 = 0$ soit l'équation d'un écran matériel pourvu d'une ouverture initialement et finalement fermée. L'ouverture d'Univers θ est limitée par un contour bidimensionnel du genre temps, comportant au moins deux points coniques, I et F, tels alors que F — I soit du genre temps. Le demi-cône [I] *futur* de I et le demi-cône [F] *passé* de F partagent le demi-Univers $x_1 \geqq 0$, par exemple, en 4 régions : 1° l'extérieur de [I] et de [F], où l'onde diffractée par l'ouverture θ est identiquement nulle; 2° le *futur* de [I] et de [F], où le ψ (x') diffracté par l'ouverture est une superposition d'ondes purement retardées, avec, d'après ce qui fut dit à propos des (3) et (4), des composantes de Fourier des seuls types (++) et (——) (corpuscules et anticorpuscules sortants) : ceci correspond à la généralisation proprement dite des formules de Kirchhoff et de Rayleigh, où $k_1 \geqq 0$ ([4]); 3° le *passé* de [I] et de [F], où les composantes D du ψ sont avancées et ses composantes planes des types (—+) et (+—) (corpuscules et anticorpuscules entrants); 4° l'intérieur de (I) et de (F), où le ψ est une superposition d'ondes avancées et retardées, une superposition des 4 types d'ondes planes.

Suivant que l'écran est parfaitement absorbant ou réfléchissant au sens de l'acoustique, $\psi\,(x_1 = 0)$ ou $\partial_1\,\psi\,(x_1 = 0)$ s'annule hors de θ, et c'est la formule (7) ou (8) qui sera physiquement adaptée à la discussion précédente et à la résolution effective du problème ([4]).

Notons les relations entre flux du 4-courant :

$$(9)\qquad \{\sigma_{+-}\} - \{\sigma_{--}\} = -\{\theta\} \quad \text{ou} \quad \{\sigma_{++}\} - \{\sigma_{+-}\} = \{\theta\},$$

où l'on a mis en évidence l'hypersurface d'intégration, et qui traduisent la conservation de la différence des nombres de particules et d'antiparticules.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Expression générale de l'absorption des ondes électromagnétiques dans les plasmas lorentziens* (ionosphère). Note (*) de Mlle **Maria Lozzi**, MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

En nous appuyant sur des travaux antérieurs ([1]), nous avons calculé l'expres-

([4]) *Voir* notamment C. J. Bouwkamp, *Reports on Progress in Physics*. **17**, 1954, p. 35-100, § 2 et 4, équ. (2.6), (2.7), (2.16) et (4.1).

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 995; R. Jancel et T. Kahan, *Il Nuovo Cimento*, **12**, 1954, p. 573-612.

sion générale suivante pour le coefficient d'absorption dans les plasmas lorentziens en fonction des paramètres E, ω, ω_{H}, λ, n_2 :

Onde ordinaire :

$$K' = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{\left\{\begin{aligned}&-(AE+BF)-\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{C(E^2-F^2)+2DEF+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}(E^2+F^2)}\\&+\Big\{(E^2+F^2)\left[A^2+B^2+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}\right]\\&\qquad+(AE+BF)\sqrt{2\left[\quad C(E^2-F^2)+2DEF+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}(E^2+F^2)\right]}\\&\qquad+(BE-AF)\sqrt{2\left[-C(E^2-F^2)+2DEF+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}(E^2+F^2)\right]}\Big\}^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\right\}}{E^2+E^2}\right\}^{\frac{1}{2}};$$

Onde extraordinaire :

$$K' = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\frac{\left\{\begin{aligned}&-(AE+BF)+\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{C(E^2-F^2)+2DEF+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}(E^2+F^2)}\\&+\Big\{(E^2+F^2)\left[A^2+B^2+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}\right]\\&\qquad-(AE+BF)\sqrt{2\left[\quad C(E^2-F^2)+2DEF+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}(E^2+F^2)\right]}\\&\qquad+(BE-AF)\sqrt{2\left[-C(E^2-F^2)-2DEF+(C^2+D^2)^{\frac{1}{2}}(E^2+F^2)\right]}\Big\}^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\right\}}{E^2+F^2}\right\}^{\frac{1}{2}};$$

où

$$\begin{aligned}A = {} & 2(1-4\pi\mu G'_1)\left[(1-4\pi\mu G'_1)-4\pi\mu G'_3\right]-2\frac{(4\pi\mu)^2}{\omega^2}(G_1^2+G_1G_3)\\&+\left[-4\pi\mu G'_3(1-4\pi\mu G'_1)+(4\pi\mu)^2\left(G'^2_3-\frac{G_3^2}{\omega^2}\right)\right.\\&\qquad\left.-\frac{(4\pi\mu)^2}{\omega^2}G_1G_3+(4\pi\mu\omega_H)^2\left(4G'_2-\frac{G_2^2}{\omega^2}\right)\right]\sin^2\varphi,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}B = {} & (1-4\pi\mu G'_1)\left[4\left(4\pi\mu\frac{G_1}{\omega}\right)+2\left(4\pi\mu\frac{G_3}{\omega}\right)\right]-2(4\pi\mu)^2\frac{G_1G'_3}{\omega}\\&+\left[4\pi\mu\frac{G_3}{\omega}(1-4\pi\mu\, 2G'_3)-(4\pi\mu)^2\left(G'_1\frac{G_3}{\omega}+\frac{G_1}{\omega}G'_3\right)+4(4\pi\mu\omega_H)^2G'_2\frac{G_2}{\omega}\right]\sin^2\varphi,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C = {} & \Big\{\left[-4\pi\mu G'_3+(4\pi\mu)^2G'_1G'_3-(4\pi\mu)^2\frac{G_1G_3}{\omega^2}\right.\\&\qquad\left.+(4\pi\mu)^2\left(G'^2_3-\frac{G_3^2}{\omega^2}\right)+(4\pi\mu\omega_H)^2\left(4G'_2-\frac{G_2}{\omega}\right)\right]^2\\&\quad-\left[4\pi\mu\frac{G_3}{\omega}-(4\pi\mu)^2G'_1\frac{G_3}{\omega}-(4\pi\mu)^2\frac{G_1}{\omega}G'_3\right.\\&\qquad\left.-2(4\pi\mu)^2G'_3\frac{G_3}{\omega}+4(4\pi\mu\omega_H)^2G'_2\frac{G_2}{\omega}\right]^2\Big\}\sin^4\varphi\\&-\Big\{4\left[(4\pi\mu)^2\omega_H\frac{G_1G_2}{\omega^2}-4\pi\mu\omega_H G'_2(1-4\pi\mu G'_1)\right]^2\\&\quad-4\left[(4\pi\mu)^2\omega_H\left(G'_1\frac{G_2}{\omega}-\frac{G_1}{\omega}G'_2\right)-4\pi\mu\omega_H\frac{G_2}{\omega}\right]^2\Big\}\cos^2\varphi,\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
D = & \left\{ 2\left[-4\pi\mu G'_3(1-4\pi\mu G'_1) - (4\pi\mu)^2\frac{G_1G_3}{\omega^2} \right.\right. \\
& \qquad \left. + (4\pi\mu)^2\left(G'^2_3 - \frac{G_3^2}{\omega^2}\right) + (4\pi\mu\omega_H)^2\left(4G'_2 - \frac{G_2}{\omega}\right)\right] \\
& \left. \times \left[4\pi\mu\frac{G_3}{\omega} - (4\pi\mu)^2\left(G'_1\frac{G_3}{\omega} + \frac{G_1}{\omega}G'_3\right) - 2(4\pi\mu)^2 G'_3\frac{G_3}{\omega} + 4(4\pi\mu\omega_H)^2 G'_2\frac{G_2}{\omega}\right]\right\}\sin^4\varphi \\
& - \left\{ 8\left[(4\pi\mu)^2\omega_H\frac{G_1G_2}{\omega^2} - 4\pi\mu\omega_H G'_2(1-4\pi\mu G'_1)\right] \right. \\
& \left. \times \left[(4\pi\mu)^2\frac{\omega_H}{\omega}(G'_1G_2 - G_1G'_2) - 4\pi\mu\omega_H\frac{G_2}{\omega}\right]\right\}\cos^2\varphi,
\end{aligned}
$$

$$E = 2[1 - 4\pi\mu(G'_1 + G'_3\sin^2\varphi)],$$

$$F = \frac{8\pi\mu}{\omega}(G_1 + G_3\sin^2\varphi),$$

où les six intégrales G ont été définies dans (¹).

Cette expression permet de calculer d'une manière générale l'absorption dans les plasmas lorentziens tels que l'ionosphère ou tout autre milieu gazeux légèrement ionisé.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *États excités à très courte vie moyenne et invariance de charge*. Note (*) de M. **Bernard d'Espagnat**, présentée par M. Louis de Broglie.

Certaines conséquences simples des hypothèses de l'invariance de charge et de la formation d'états excités intermédiaires ne sont en fait valables que si la vie moyenne de ces états est longue. Cette remarque est appliquée au problème de la production des mésons.

A l'occasion des expériences de production de mésons soit dans les chocs nucléon-nucléon (¹) soit dans les chocs méson-nucléon (²), des théories phénoménologiques ont été proposées (¹), (³) qui font appel à la production d'un nucléon excité X à titre d'étape intermédiaire. A ce nucléon excité est attribuée une vie moyenne τ extrêmement brève : en effet il est en général identifié à celui dont les apparences se manifestent dans la diffusion élastique π-nucléon, ce qui conduit à lui attribuer un spin isotopique 3/2, une énergie d'excitation $\Delta = 150$ à 200 MeV et une largeur de raie $\Gamma = 50$ à 100 MeV.

Ces théories, combinées à l'hypothèse de l'invariance du spin isotopique total I, permettent de faire certaines prédictions concernant les proportions de π^+, π^-, π^0 émis. Ainsi pour prendre un exemple simple, la production

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(¹) L. C. L. Yuan et S. J. Lindenbaum, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 1431.

(²) W. D. Walker, J. Crussard et M. Koshiba, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 852.

(³) D. C. Peaslee, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1085 et 95, 1954, p. 1580.

d'un méson dans un choc π^+-proton se traite comme suit. Le système π^+, p étant nécessairement dans l'état $I = 3/2$, $I_3 = 3/2$, les probabilités de $\pi^+ + p \to X^+ + \pi^+$ et $\pi^+ + p \to X^{++} + n$ sont entre elles comme les carrés des coefficients de Clebsch-Gordan $C_{3/2,1}(3/2,\ 3/2;\ 1/2,\ 1) = -(2/5)^{1/2}$ et $C_{3/2,1}(3/2,\ 3/2;\ 3/2,\ 0) = (3/5)^{1/2}$. D'autre part X^+ peut se décomposer soit par $X^+ \to p + \pi^0$ soit par $X^+ \to n + \pi^+$ $[C_{1,1/2}(3/2,\ 1/2;\ 0,\ 1/2) = (2/3)^{1/2}$ et $C_{1,1/2}(3/2,\ 1/2;\ 1,\ -1/2) = (1/3)^{1/2}]$ tandis que X^{++} donne nécessairement $p + \pi^+$. Les probabilités respectives des deux réactions $\pi^+ + p \to n + \pi^+ + \pi^+$ et $\pi^+ + p \to p + \pi^+ + \pi^0$ sont donc respectivement $(2/5)(1/3) = 2/15$ et $(2/5)(2/3) + 3/5 = 13/15$.

Lorsque la vie moyenne τ de X est telle que $\hbar/\tau$ est de l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu le raisonnement précédent, qui revient à considérer X comme un état réel possédant une énergie bien déterminée, n'est pas rigoureux ([4]). Plaçons-nous dans le système du centre de masse et soient $R_{n++}(\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2)$, $R_{p0+}(\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2)$ les éléments de matrice de la matrice $R = S - 1$ relatifs respectivement à l'émergence de deux π^+ d'impulsion $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ et à l'émergence d'un π^0 d'impulsion $\mathbf{p}_1$ et d'un π^+ d'impulsion $\mathbf{p}_2$. Les hypothèses faites permettent d'écrire

$$(1) \qquad R_{n++}(\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2) = -\left(\frac{2}{5}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{1}{2}}\left[R^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2) + R^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\mathbf{p}_2,\ \mathbf{p}_1)\right],$$

$$(2) \qquad R_{p0+}(\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2) = -\left(\frac{2}{5}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2) + \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}} R^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\mathbf{p}_2,\ \mathbf{p}_1),$$

où $R^{3/2,I}(\mathbf{q},\ \mathbf{p})$ est l'élément de la matrice R pris entre deux états de spin isotopique total I, l'état final étant obtenu par combinaison du méson d'impulsion $\mathbf{q}$ et du nucléon en un système de spin isotopique 3/2, et combinaison de ce système avec le méson d'impulsion $\mathbf{p}$ pour donner I. Les deux sections efficaces cherchées σ_{n++} et σ_{p0+} sont essentiellement obtenues en intégrant $(1/2)|R_{++}|^2$ et $|R_{p0+}|^2$ dans un domaine approprié de l'espace des impulsions. Ceci fait apparaître des termes carrés et aussi des termes croisés; si, toutefois, Γ est très petit on peut montrer que ces termes croisés sont négligeables. On retrouve bien alors le résultat précédent : $\sigma_{n++}/\sigma_{p0+} = 2/13$.

Pour Γ grand un calcul plus complet est, on le voit, nécessaire. Nous l'avons fait en supposant, pour simplifier, $M = \infty$, $\mu = 0$ ([5]). ε_i, ε_1, $\varepsilon_2 = \varepsilon_i - \varepsilon_1$ étant les énergies des mésons initial et finaux on peut alors montrer que, a étant une fonction lentement variable de ε_1, $R^{3/2,3/2}(\varepsilon_1,\ \varepsilon_2) = a[(\varepsilon_1 - \Delta) + i\Gamma]^{-1}$, d'où, de

([4]) W. E. THIRRING, Communication verbale.

([5]) Notations : M, μ masses du nucléon et du méson π.

façon assez grossièrement approchée

$$(3)\quad \int_0^{\varepsilon_i}\left|R^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)\right|^2 d\varepsilon_1 \sim \overline{|a|^2}\,\Gamma^{-1}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{\varepsilon_i-\Delta}{\Gamma}+\operatorname{arc\,tg}\frac{\Delta}{\Gamma}\right),$$

$$(4)\quad \int_0^{\varepsilon_i}\left[R^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\varepsilon_1, \varepsilon_2)R^{*\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(\varepsilon_2, \varepsilon_1)+\text{q. c.}\right]d\varepsilon_1 \sim 2\,\overline{|a|^2}\,\varepsilon_i^{-1}u^{-1}\log\frac{(1+u)^2+4\Gamma^2\varepsilon_i^{-2}}{(1-u)^2+4\Gamma^2\varepsilon_i^{-2}}.$$

avec $u=(\varepsilon_i-2\Delta)/\varepsilon_i$. Si Γ est comparable à ε_i les termes croisés sont donc appréciables et les résultats précédents sensiblement modifiés ; ainsi pour $\varepsilon_i=2\Delta=4\Gamma$ le rapport éq. (4)/éq. (3) est de l'ordre de 1/2 et $\sigma_{n++}/\sigma_{p0+}=1/4$.

Des remarques analogues sont naturellement valables pour la production d'un π dans les chocs $p-p$ par exemple. Avec les mêmes hypothèses $\sigma_{pp0}/\sigma_{pn+}$ passe de 1/5 à environ 1/3. Ces indications ne doivent pas être prises au pied de la lettre mais montrent néanmoins que la correction due à la courte vie moyenne de l'état excité peut n'être pas toujours négligeable.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Thermodynamique de la relaxation en résonance nucléaire.* Note (*) de M. François Lurçat, présentée par M. Louis de Broglie.

Les équations macroscopiques de la résonance nucléaire, magnétique ([1]) ou quadrupolaire ([2]), sont de la forme :

$$(1)\qquad \frac{dx_i}{dt}=\sum_j\left[P_{ij}x_j+R_{ij}x_j-W_{ij}(x_j-\overline{x_j})\right].$$

x_j : composantes des densités de moments dipolaire magnétique, quadrupolaire électrique, etc. On utilisera les composantes « sphériques » ([3]) du vecteur $\vec{M}$ et du tenseur D_{ik} :

$$M^0=M_z,\qquad M^{\pm1}=\frac{1}{\sqrt{2}}(M_x\pm iM_y),\qquad D^0=\sqrt{\frac{3}{2}}D_{zz},$$

$$D^{\pm1}=D_{xz}\pm iD_{yz},\qquad D^{\pm2}=\frac{1}{2}(D_{xx}-D_{yy}\pm 2iD_{xy}).$$

P_{ij} : champs permanents (champ magnétique, gradient de champ électrique). R_{ij} : champ radiofréquence. W_{ij} : relaxation (on admet qu'elle donne des termes linéaires). $\overline{x_j}$: valeur d'équilibre de x_j dans les champs permanents. Il existe entre les W_{ij} des relations d'origine *géométrique* (symétrie des champs permanents et du cristal) et des relations d'origine *thermodynamique*. Étudions

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

([2]) F. Lurçat, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1386.

([3]) M. E. Rose, *Proc. Phys. Soc.*, 67, 1954, p. 239.

ces dernières, en nous bornant aux mouvements libres ($R_{ij} = 0$). Pour écrire les relations d'Onsager, il faut calculer la production d'entropie (4) ou plutôt ici la production d'énergie libre (le système n'est pas isolé). *A l'équilibre*, l'énergie libre A est définie par :

$$dA = -S\,dT - \sum_{-1}^{1} \overline{M^m}\, dH^{-m} + \frac{1}{6}\sum_{-2}^{2} \overline{D^\mu}\, d\varphi^{-\mu},$$

où φ_{ik} est le tenseur gradient de champ.

Le calcul de A *hors d'équilibre* se fait habituellement en utilisant la notion d'équilibre local; la relaxation est alors considérée comme « transfert d'énergie entre deux sous-systèmes à des températures différentes » (4), par exemple spins et réseau. Il faut ici la considérer d'un point de vue plus général, et utiliser un autre moyen (5), (6) de calcul des fonctions thermodynamiques hors d'équilibre. Bornons-nous au cas $I = 1$ (les cas $I > 1$ sont analogues). Un état $(\mathcal{E})$ de non-équilibre étant caractérisé par H^m, φ^μ, $M^m \neq \overline{M^m}$, $D^\mu \neq \overline{D^\mu}$, son entropie est par définition la même que celle de l'état d'équilibre $(\mathcal{E}')$ construit en introduisant des champs supplémentaires

$$H_S^m = \frac{M^m - \overline{M^m}}{\chi}, \quad \varphi_S^\mu = -\frac{D^\mu - \overline{D^\mu}}{\beta},$$

tels que M^m et D^μ soient des valeurs d'équilibre dans les champs $H^m + H_S^m$, $\varphi^\mu + \varphi_S^\mu$. β est la susceptibilité quadrupolaire, définie par $\overline{D^\mu} = -\beta\varphi^\mu$. L'énergie libre de l'état $(\mathcal{E}')$ est définie par

$$dA(\mathcal{E}') = -S\,dT - \sum_{-1}^{1} M^m\, d(H^{-m} + H_S^{-m}) + \frac{1}{6}\sum_{-2}^{2} D^\mu\, d(\varphi^{-\mu} + \varphi_S^{-\mu}).$$

Le travail dépensé pour introduire les champs supplémentaires *rapidement* est

$$\mathcal{T} = -\sum_{-1}^{1} M^m H_S^{-m} + \frac{1}{6}\sum_{-2}^{2} D^\mu \varphi_S^{-\mu},$$

donc puisque $S(\mathcal{E}) = S(\mathcal{E}')$, $A(\mathcal{E}') - A(\mathcal{E}) = U(\mathcal{E}') - U(\mathcal{E}) = \mathcal{T}$, et

$$dA(\mathcal{E}) = dA(\mathcal{E}') - d\mathcal{T}$$
$$= -S\,dT - \sum_{-1}^{1} M^m\, dH^{-m} + \frac{1}{6}\sum_{-2}^{2} D^\mu\, d\varphi^{-\mu} + \sum_{-1}^{1} H_S^m\, dM^{-m} - \frac{1}{6}\sum_{-2}^{2} \varphi_S^\mu\, dD^{-\mu}.$$

(4) S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible processes*, Amsterdam, 1952.
(5) R. C. TOLMAN, *The principles of statistical mechanics*, Oxford, 1950, p. 638.
(6) M. A. LEONTOVITCH, *Introduction à la thermodynamique*, Moscou-Léningrad, 1951, p. 118.

Dans une expérience de résonance, T, H^m et φ^μ sont fixés, et la production d'énergie libre est

$$(2)\qquad \frac{dA}{dt}=\sum_{-1}^{1} H_S^m \frac{dM^{-m}}{dt}-\frac{1}{6}\sum_{-2}^{2}\varphi_S^\mu \frac{dD^{-\mu}}{dt}=\sum_{-1}^{1}\frac{M^m-\overline{M^m}}{\chi}\frac{dM^{-m}}{dt}+\sum_{-2}^{2}\frac{D^\mu-\overline{D^\mu}}{6\beta}\frac{dD^{-\mu}}{dt}.$$

Les susceptibilités sont, avec les notations de (²),

$$(3)\qquad \chi=\frac{N(\gamma\hbar)^2}{3kT}I(I+1),\qquad \beta=\frac{4N\alpha^2}{45kT}\left(I+\frac{3}{2}\right)(I+1)I\left(I-\frac{1}{2}\right).$$

Ceci permet de vérifier sur les équations de (²) que $\sum_j P_{ij}\overline{x}_j=0$. Les équations (1) s'écrivent donc, lorsque $R_{ij}=0$,

$$\frac{dx_i}{dt}=\sum_j (P_{ij}-W_{ij})(x_j-\overline{x}_j)\qquad \text{et en posant}\qquad \frac{dA}{dt}=\sum_{-1}^{1} J_m X_m+\sum_{-2}^{2} J_\mu X_\mu,$$

on définit les courants et les forces :

$$J_m=\frac{dM^{-m}}{dt},\qquad J_\mu=\frac{dD^{-\mu}}{dt},\qquad X_m=\frac{M^m-\overline{M^m}}{\chi},\qquad X_\mu=\frac{D_\mu-\overline{D_\mu}}{6\beta}.$$

En portant ces définitions dans les équations de (2), on met ces dernières sous la forme :

$$J_m=\sum_{-1}^{1}(P_{mn}-W_{mn})X_n+\sum_{-2}^{2}(P_{m\nu}-W_{m\nu})X_\nu\qquad (m=-1,0,+1)$$

$$(4)\qquad J_\mu=\sum_{-1}^{1}(P_{\mu n}-W_{\mu n})X_n+\sum_{-2}^{2}(P_{\mu\nu}-W_{\mu\nu})X_\nu\qquad (\mu=-2,-1,\ldots+2)$$

et on vérifie, à l'aide de (3), que les P_{ij} vérifient les relations d'Onsager séparément.

Les relations cherchées entre les W_{ij} sont donc :

$$(5)\qquad W_{mn}=W_{nm},\qquad W_{\mu\nu}=W_{\nu\mu},\qquad W_{m\nu}=-W_{\nu m}.$$

ÉLECTRICITÉ. — *L'équation matricielle des lignes exponentielles sans pertes.* Note de M. **Bernard Beghin**, présentée par M. Eugène Darmois.

La solution de l'équation différentielle d'une ligne exponentielle est présentée à l'aide du calcul matriciel sous la forme d'un produit de deux affineurs exponentiels schématisant deux quadripôles en chaîne. L'un d'eux est un transformateur parfait, l'autre rappelle une ligne homogène. La réflexion peut être annulée en fermant la ligne sur une impédance complexe.

Je me placerai dans le cas du régime cissoïdal afin d'éliminer la variable temps, qui n'intervient d'ailleurs que par le facteur $e^{j\omega t}$.

L'équation différentielle d'une ligne progressive quelconque peut s'écrire :

$$(1)\qquad \begin{bmatrix} U' \\ I' \end{bmatrix} = -\gamma \begin{bmatrix} 0 & Z \\ \frac{1}{Z} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ I \end{bmatrix}$$

où γ est la constante de propagation, Z l'impédance caractéristique, U' et I' les dérivées de la tension et de l'intensité par rapport à la variable x (abscisse le long de la ligne).

Lignes exponentielles. — Je me bornerai au cas des lignes sans pertes. γ se réduit à sa composante imaginaire $j\beta$. L'équation différentielle d'une ligne exponentielle sera de la forme

$$(2)\qquad \begin{bmatrix} U' \\ I' \end{bmatrix} = -j\beta \begin{bmatrix} 0 & Z_0 e^{2hx} \\ \frac{e^{-2hx}}{Z_0} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ I \end{bmatrix},$$

h étant une constante. Je poserai par définition de φ :

$$(3)\qquad h = \beta \sin\varphi.$$

L'affineur qui figure au second membre de l'équation (2) dépend de x Il est opportun d'effectuer le changement de variable :

$$(4)\qquad \begin{bmatrix} \mathcal{U} \\ \mathcal{I} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-hx} & 0 \\ 0 & e^{hx} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ I \end{bmatrix}$$

ce qui fournit la nouvelle équation différentielle :

$$(5)\qquad \begin{bmatrix} \mathcal{U}' \\ \mathcal{I}' \end{bmatrix} = \beta \begin{bmatrix} -\sin\varphi & -jZ_0 \\ -\frac{j}{Z_0} & \sin\varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{U} \\ \mathcal{I} \end{bmatrix}.$$

L'affineur A ainsi obtenu ne dépend plus de x.

Le théorème de Cauchy-Lipschitz s'applique à l'équation (5) dont il donne la solution :

$$(6)\qquad \begin{bmatrix} \mathcal{U} \\ \mathcal{I} \end{bmatrix} = e^{\beta x A} \begin{bmatrix} \mathcal{U}_0 \\ \mathcal{I}_0 \end{bmatrix}$$

d'où

$$(7)\qquad \begin{bmatrix} U \\ I \end{bmatrix} = e^{hx\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}} e^{\beta x A} \begin{bmatrix} U_0 \\ I_0 \end{bmatrix}$$

car $\mathcal{U}_0$ et $\mathcal{I}_0$ s'identifient avec U_0 et I_0 pour $x = 0$.

Afin de mettre en évidence les ondes aller et retour dans la ligne, il convient de rechercher les valeurs propres de la matrice βA. En effectuant la décomposition spectrale de l'affineur A, on obtient :

$$(8)\qquad e^{\beta x A} = e^{j\beta x \cos\varphi(\pi_1 - \pi_2)},$$

π_1 et π_2 étant les projecteurs fondamentaux de A :

$$(9)\qquad \pi_1 = \frac{1}{2\cos\varphi} \begin{bmatrix} e^{j\varphi} & -Z_0 \\ -\frac{1}{Z_0} & e^{-j\varphi} \end{bmatrix} \qquad \pi_2 = \frac{1}{2\cos\varphi} \begin{bmatrix} e^{-j\varphi} & Z_0 \\ \frac{1}{Z_0} & e^{j\varphi} \end{bmatrix}.$$

Interprétation des résultats [(1) à (7)]. — La solution (7) sous forme de produit de deux affineurs exprime qu'une longueur donnée de ligne est équivalente à deux quadripôles en chaîne.

Le premier d'affineur caractéristique $e^{hx\begin{bmatrix}1 & 0 \\ 0 & -1\end{bmatrix}}$ est un transformateur parfait $(L_1 L_2 = M^2)$ dont le courant à vide serait nul. Il n'introduit aucun déphasage entre les tensions et entre les intensités. Les lignes exponentielles sont fréquemment utilisées à ce propos comme transformateurs d'impédances.

Le second quadripôle d'affineur caractéristique $e^{j\beta x \cos\varphi(\pi_1 - \pi_2)}$ rappelle un tronçon de ligne homogène. Mais on voit que la longueur d'onde est plus élevée ($\lambda/\cos\varphi$ au lieu de λ). Les projecteurs π_2 et π_1 correspondent respectivement à l'onde incidente et à l'onde réfléchie. La dissymétrie des valeurs propres (par suite des termes en $e^{j\varphi}$ et $e^{-j\varphi}$ dans π_1 et π_2) indique que les nœuds de tension et les nœuds d'intensité ne coïncident plus respectivement avec les ventres d'intensités et les ventres de tension (comme c'est le cas pour les lignes homogènes). On voit aussi que pour supprimer la réflexion à l'extrémité aval de la ligne (que je suppose être la section $x = 0$), il suffira de fermer celle-ci sur une impédance Z telle que U_0 et I_0 appartiennent au domaine de définition de π_2, soit

$$Z = \frac{U_0}{I_0} = Z_0 e^{-j\varphi}.$$

C'est une impédance complexe.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur certaines possibilités de rayonnement des couches minces métalliques.* Note de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Unités employées : système mixte U.E.S.-U.E.M. (avec $c = 3.10^{10}$).

Précisons d'abord que les problèmes envisagés dans cette Note possèdent tous la symétrie de révolution, tant au point de vue géométrique qu'au point de vue électromagnétique (toutes les fonctions considérées étant sinusoïdales du temps, à pulsation ω).

Rappelons ensuite qu'une couche métallique est dite mince si son épaisseur

(1) J. M. Souriau, *Méthodes nouvelles de la Physique mathématique* (*Cours de l'École Spéciale de Travaux Aéronautiques*, 1951-1952, 2e partie, Chap. V).

(2) C. R. Burrows, *Bell Syst Tech J.*, 17, 1938, p. 555.

(3) Harold A. Wheeler, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 27, janvier 1939, p. 65.

(4) Herbert J. Scott, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, Novembre 1943, p. 1654.

(5) Wagner, *Arch. Electro-Techn*, 36, 1942, p. 69.

(6) Ruhrmann, *Die Energieausbreitung auf Leitungen mit exponentielle veränderlicher Wellenwiderstand Hochfrequenztechnik und Electroakuskik*, septembre 1941, p. 61.

(7) O. Zinke, *La radio française*, janvier 1950, p. 9.

est très inférieure à la classique quantité appelée « épaisseur de peau »

$$\mathcal{E} = \frac{c}{\sqrt{2\pi\mu\gamma\omega}}.$$

Nous allons maintenant supposer qu'il nous soit possible de créer, dans une couche mince donnée, sinon tous les systèmes de courants circulaires centrés sur l'axe de révolution, satisfaisant aux équations de Maxwell, du moins ceux à structure simple.

Nous posons alors le problème suivant : parmi ces systèmes de courants, en existe-t-il pour lesquels la couche *se comporte comme une antenne* ?

Pour le savoir, on peut étudier le champ créé à grande distance par la couche et déterminer s'il est possible de le considérer comme porté par une onde s'éloignant à la vitesse c. Cela introduit une condition supplémentaire (*condition de rayonnement*) en général incompatible avec les conditions aux limites traduisant le passage du *vide* intérieur au vide extérieur à travers la couche. Toutefois, nous disposons de deux paramètres pour rétablir la compatibilité : d'abord, la fréquence d'excitation; ensuite, l'épaisseur de la couche.

Si l'on construit une couche mince métallique d'après un modèle géométrique donné (par exemple, cylindre ou sphère de rayon imposé) et que l'on y crée un type donné de courants circulaires, elle ne pourra rayonner que pour certaines fréquences et à condition d'avoir une épaisseur bien déterminée, variable avec chaque fréquence.

En définitive, nous posons le problème de la recherche des « *fréquences et épaisseurs de rayonnement* » d'une couche mince métallique, pour un type donné de courants circulaires centrés sur l'axe de révolution.

Exemples. — 1° Couche portée par un cylindre illimité de rayon R et axé sur $z'z$; type de courants caractérisé mathématiquement par l'indépendance par rapport à z.

Les fréquences de rayonnement sont alors définies par

$$\omega = \frac{c}{\mathrm{R}} x_n$$

et les épaisseurs correspondantes données par

$$e = \frac{c}{4\pi\gamma} \frac{\mathrm{N}_0(x_n)}{\mathrm{J}_1(x_n)},$$

γ étant la conductibilité du métal et x_n désignant successivement toutes les racines de la fonction N_1.

2° Couche portée par une sphère de rayon R; en coordonnées sphériques (r, θ, φ), types de courants caractérisés mathématiquement par la séparation des variables r et θ. A chaque valeur de k, nombre entier positif quelconque, correspond alors un type de courants.

On obtient :

$$\omega = \frac{c}{R} x_n$$

et

$$e = \frac{c}{4\pi\gamma} \frac{N_{k-\frac{1}{2}}(x_n)}{J_{k+\frac{1}{2}}(x_n)}$$

x_n désignant successivement toutes les racines de la fonction $N_{k+1/2}$.

Remarque. — Pour que les épaisseurs trouvées soient bien celles de couches minces, il suffit que le nombre mesurant γ en U. E. S. soit très supérieur à celui mesurant le quart de la fréquence, condition facilement satisfaite par un métal bon conducteur, même en très haute fréquence (avec $\mu = 1$).

SPECTROSCOPIE. — *Théorie statistique de l'effet de pression sur les raies spectrales.* Note de (*) MM. **René Bergeon** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous présentons ici une comparaison des résultats théoriques fournis précédemment (1), (2) avec quelques données expérimentales. Nous nous limiterons, en attendant que soit achevée la dernière série de calculs numériques, à la perturbation du doublet D de Na par l'argon comprimé, qui a été étudiée jusqu'à 1 000 atm (densités de 300 amagats) (3), (4). Dans ce cas, on possède des données de déplacement et d'élargissement ainsi que des profils expérimentaux à haute pression (3). En outre, la constante des forces attractives est assez bien connue d'après le déplacement aux basses pressions. Enfin, la loi de déplacement théorique actuellement connue coïncide presque dans sa totalité avec la loi expérimentale car le déplacement linéaire correspondant à l'effet des collisions s'efface très vite [dans d'autres cas, celui de Rb par exemple, cet effet persiste jusqu'à des densités de 50 amagats (5)].

Selon E. Lindholm (6), $\alpha = 1,9.10^{-42}\,\mathrm{cm}^{-1}.\mathrm{cm}^{+6}$; pour β on a choisi la valeur $3,6.10^{-82}\,\mathrm{cm}^{-1}.\mathrm{cm}^{12}$ pour redonner la loi expérimentale de déplacement, ce qui a pu être fait, avec cette seule constante arbitraire, dans la limite des erreurs expérimentales (*fig.* 1).

L'accord sur les demi-largeurs n'est réalisé qu'aux pressions pas trop élevées ; aux pressions plus élevées notre modèle statistique prévoit un élargis-

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(1) R. Bergeon, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 360.

(2) R. Bergeon, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2507.

(3) S. Robin, J. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1754.

(4) S. Robin, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 1.

(5) Ch'en Shang-Yi, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 1051.

(6) *Thèse*, Upsal, Suède, 1942.

sement trop faible (*fig.* 2). La comparaison des profils théoriques et observés montre la signification de cet écart. Pour des densités réduites $\delta < 0,5$, les

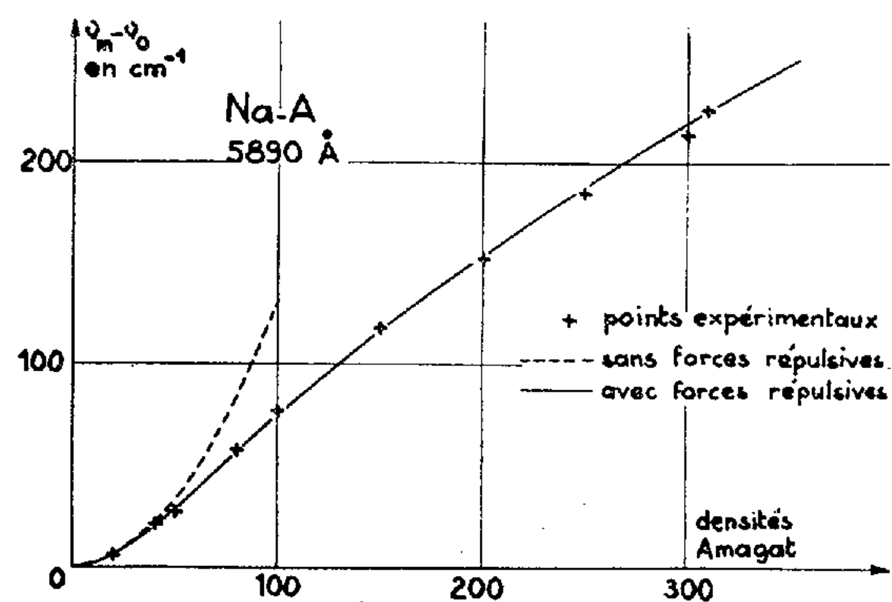


Fig. 1.

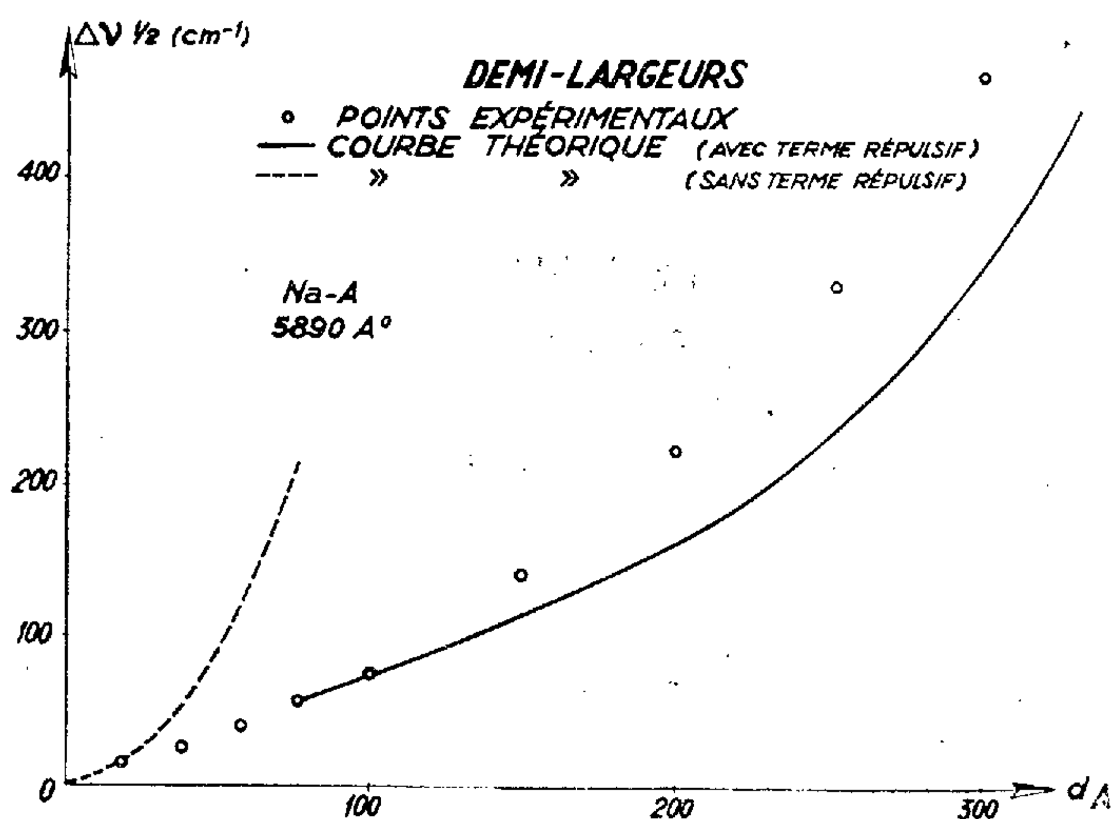


Fig. 2.

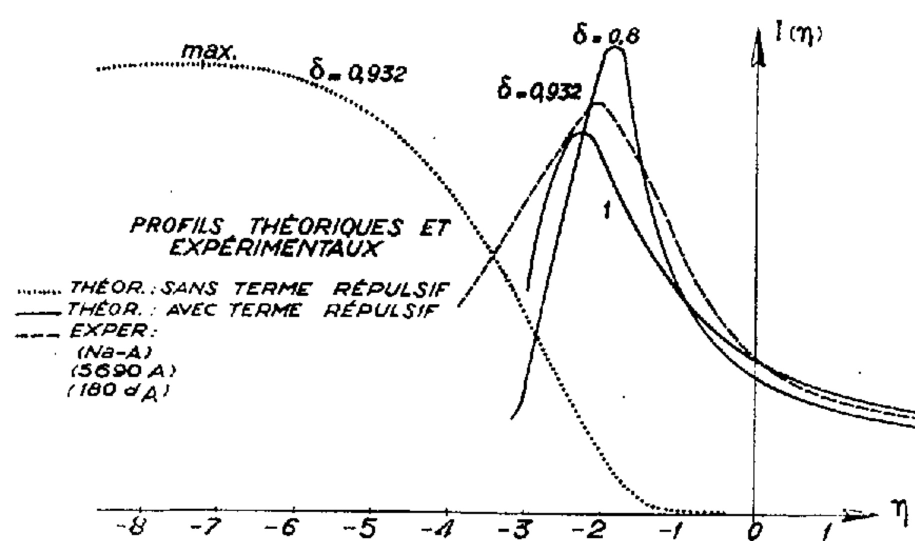


Fig. 3.

distributions calculées ont bien la même allure que les distributions observées. La figure 3 est une comparaison du profil observé ([3]), ([4]) ($\delta = 0,932$) aux

profils calculés en fonction de la fréquence réduite pour des densités voisines. L'accord est bon du côté des grandes fréquences mais vers les faibles fréquences, la distribution théorique tombe plus vite, causant une dissymétrie très accusée et un élargissement trop faible.

On peut tenter l'explication suivante de ces désaccords. On constate [figure de la réf. ([2]); voir les profils pour les faibles valeurs de δ] que l'introduction du terme répulsif dans la loi de perturbation a pour effet d'abaisser le pied du côté des basses fréquences. Le fait que la distribution calculée tombe trop vite du côté des faibles fréquences peut tenir à une exagération aux pressions élevées du rôle de ce terme répulsif. Rappelons que la théorie actuelle suppose une répartition uniforme des molécules perturbatrices autour de l'atome perturbé, en dépit de la loi réelle qui doit tenir compte du diamètre fini des molécules et de la fonction de distribution radiale. Il semble possible d'apporter une retouche dans ce sens à nos calculs.

Les constantes α et β adoptées ici sont relatives à la composante 5 890 Å du doublet de Na et les vérifications faites ici ne portent que sur la bande formée par la fusion du doublet. La « structure fine », pour notre modèle, ne se traduit que par des valeurs différentes des constantes α et β pour les diverses composantes. Nous ne pourrons considérer cette structure fine que lorsqu'il nous sera possible d'appliquer ce qui précède au cas de doublets plus séparés (Rb, Cs) et nous pourrons voir alors si les différences entre les α et β des deux composantes permettent d'étayer les résultats théoriques récents obtenus par Makoto Takeo et Ch'en Shang-Yi ([7]).

SPECTROGRAPHIE MOLÉCULAIRE. — *Mesure de la dispersion des gaz à l'intérieur d'une bande infrarouge de vibration-rotation.* Note de M. **François Legay**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les mesures de dispersion dans les bandes infrarouges de vibration-rotation des gaz présentent un double intérêt. Elles permettent d'une part, de vérifier la validité des formules quantiques de dispersion dans le domaine des vibrations moléculaires et d'autre part, de déterminer les charges effectives des atomes qui entrent en vibration avec une précision très supérieure à celle obtenue par la mesure des intensités des bandes d'absorption. Jusqu'à présent, cette étude a toujours été faite en utilisant des spectrographes de pouvoir de résolution trop faible pour que les mesures puissent être effectuées entre les raies de vibration-rotation et la

([7]) *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 420.

méthode du prisme, employée pour mesurer l'indice, ne permettait pas de pénétrer au centre de la bande [1], [2].

Grâce à l'utilisation d'un spectrographe à réseau de grand pouvoir de résolution et d'une méthode interférométrique de mesure d'indice, il a été possible d'entreprendre l'étude de la dispersion entre toutes les raies d'une bande de vibration-rotation.

A cet effet, un interféromètre de Twyman a été réalisé pour être utilisable dans l'infrarouge jusqu'à environ 6 μ. Les glaces et miroirs de l'interféromètre sont supportés par une platine horizontale très massive. Un des miroirs est fixé sur un chariot qui peut glisser parallèlement à lui-même sur deux rails de guidage, l'autre miroir ferme l'extrémité d'une cuve cylindrique de 25 cm de long. Les glaces sont en fluorure de lithium et la couche semi-réflectrice de la glace séparatrice est constituée par un film mince de sélénium évaporé très peu absorbant. Les épaisseurs optiques de la fenêtre de la cuve et de la glace séparatrice sont compensées par des glaces d'égale épaisseur. L'interféromètre est éclairé en lumière parallèle par un filament de Nernst placé au foyer d'un miroir concave et les franges sont projetées par une lentille de sel gemme sur la fente d'entrée d'un spectrographe.

Le spectrographe est équipé d'un réseau à 3 000 traits par centimètre, installé suivant le montage de Pfund. Son pouvoir séparateur est d'environ 0,3 cm^{-1}. La cellule réceptrice est une cellule au tellurure de plomb refroidie à l'air liquide.

L'interféromètre est réglé au voisinage de la teinte plate, de façon que les franges projetées soient très larges par rapport aux dimensions de la fente d'entrée du spectrographe.

L'indice de réfraction à une longueur d'onde donnée se détermine en comptant le nombre de franges qui défilent pour une certaine variation de pression dans la cuve. D'autre part, en opérant à pression constante et en enregistrant le spectre à partir d'une longueur d'onde pour laquelle l'ordre d'interférence est connu, la dispersion de l'indice peut se déduire du nombre de franges qui défilent en fonction de la longueur d'onde.

Deux phénomènes limitent la possibilité de mesurer la dispersion : l'absorption trop grande du gaz qui fait disparaître l'un des faisceaux interférants et la dispersion $dn/d\lambda$ elle-même qui peut prendre une valeur telle que le pouvoir séparateur du spectrographe n'est plus suffisant pour résoudre le système de franges. Il est alors nécessaire d'opérer sous des pressions aussi faibles que possible.

Les premières mesures ont porté sur la bande fondamentale à 3,4 μ de

---

(1) R. Rollefson et A. H. Rollefson, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 779.
(2) R. Rollefson et R. Havens, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 710.

vibration-rotation de l'acide chlorhydrique dont la structure fine est particulièrement facile à obtenir, la distance entre les raies étant d'environ 20 cm^{-1}.

Nous avons pu mesurer la dispersion entre chaque raie et nous approcher suffisamment près de leurs centres pour mettre en évidence des variations d'indice d'environ $90 . 10^{-6}$.

La courbe de dispersion obtenue expérimentalement coïncide assez bien avec la courbe théorique calculée à partir de la formule de Kramers. Ces résultats seront publiés ultérieurement en détail.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration du* ^{102}Rh.
Note (*) de M. **Paul Avignon**, présentée par M. Frédéric Joliot.

1. On sait, depuis les travaux de Minakawa (1), Hole (2) et Marquez (3), que le ^{102}Rh est un émetteur β^+, β^-, et que de nombreuses transitions γ apparaissent au cours de sa désintégration. Mais les rapports d'intensité des transitions par capture K et par émission β^+ n'était pas connus, et les auteurs précédents proposent un schéma de désintégration en considérant la capture comme peu importante. J'ai, au contraire, montré que la désintégration du ^{102}Rh s'effectue principalement par capture d'électron orbital (4).

2. *Étude du spectre* γ. — Cette étude a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à scintillations, constitué d'un cristal d'INa suivi d'un photomultiplicateur 6262, dont le pouvoir séparateur et le rendement en fonction de l'énergie des photons détectés ont été mesurés avec des sources étalonnées de ^{113}Sn, ^{203}Hg, ^{137}Cs et ^{22}Na. Le principal résultat est que la raie d'annihilation de 511 KeV n'apparaît pas dans le spectre γ, même lorsque la source de ^{102}Rh est placée entre deux écrans de Pb de 500 mg/cm^2. Il en résulte que l'intensité totale des positons est inférieure au vingtième de celle de la raie γ de 475 KeV, la plus intense de tout le spectre de photons. Par ailleurs, comme l'intensité des photons K(Ru) est supérieure à celle du rayonnement γ de 475 KeV, on trouve que l'intensité des positons représente environ 5 à 10 % de celle des transitions par capture. Une partie du spectre γ est représentée sur la figure;

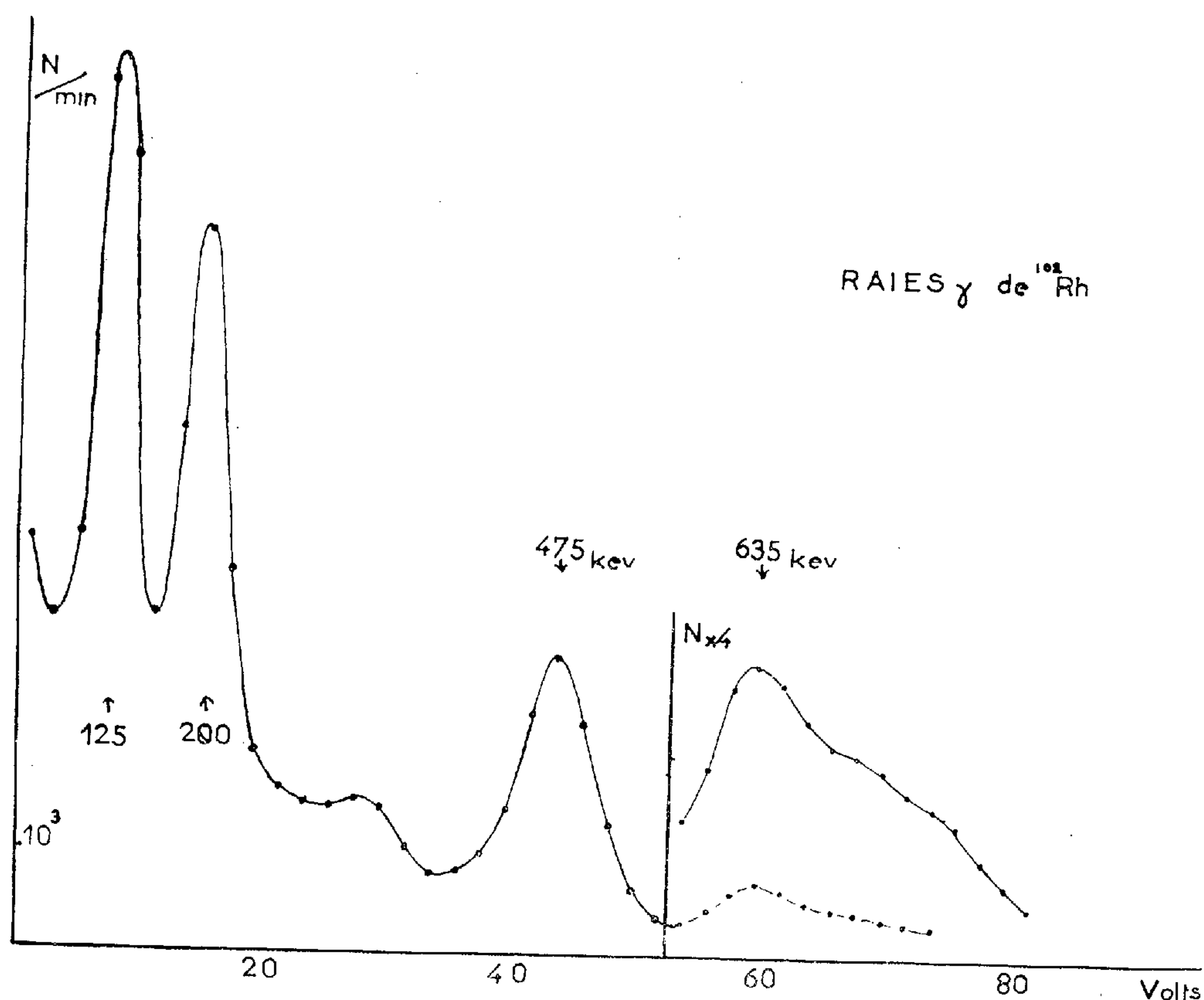
(*) Séance du 3 janvier 1955.
(1) *Phys. Rev.* 60, 1941, p. 689.
(2) *Ark. f. Nat. Ast. O. fysik.*, 32 A, 1945, n° 3 et 34 B, 1946, n° 5.
(3) *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 67.
(4) Parallèlement, l'étude du ^{102}Rh a été entreprise par N. Perrin au Laboratoire Curie de l'Institut du Radium, par D. Bès et H. Bosch (5) à Buenos Ayres, et enfin par D. B. Kochendorfer et R. J. Farmer (6).
(5) *Comptes rendus*, 240, 1955 (à paraître).
(6) *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 855 A.

les intensités relatives mesurées sont données dans le tableau suivant :

E_γ(*)(keV).	I_γ(**).	E_γ(*)(keV).	I_γ(**).
K(Ru)	100	635 ± 5	26 ± 4
125 ± 3	54 ± 5	720 ± 20	≈ 15
200 ± 4	58 ± 6	790 ± 20	≲ 10
475 ± 5	80 ± 10	1 085 ± 10	56 ± 6

(*) On n'a pas observé les raies γ de 86,3 et 353 keV indiquées par Marquez (3).
(**) Intensités relatives rapportées à celles du rayonnement X.

En particulier, la raie de 1085 keV est trop large pour être simple; il semble aussi exister des photons d'énergie supérieure à 1,1 MeV, mais notre source avait une intensité trop faible pour les analyser convenablement.



3. *Étude du rayonnement* X. — Une mesure de l'énergie du rayonnement X au spectromètre à scintillations, au compteur proportionnel et par absorption sélective donne (19,0 ± 0,3) keV, ce qui l'identifie principalement comme K_αRu. A l'aide du compteur proportionnel on sépare K_αRu (19,2 keV) de K_βRu (21,6 KeV), mais il est impossible de distinguer K_αPd (21,1 keV) de K_βRu.

D'après la mesure des intensités relatives des raies K_αRu et (K_βRu + K_αPd) on peut dire que l'intensité du rayonnement K du Pd est au plus égal au 1/20e de l'intensité du rayonnement K_α de Ru.

4. *Nature des rayonnements* γ. — On peut comparer l'intensité des électrons de conversion donnée par Marquez avec celle des rayonnements γ du tableau I, à partir de la valeur théorique du coefficient de conversion interne de la transition de 475 keV. Le niveau de 475 keV correspond probablement, d'après la statistique sur les noyaux pair-pair, au premier niveau excité (2 +) du ^{102}Ru : le rayonnement γ de 475 keV serait donc E 2 et son coefficient de conversion interne ($\alpha \simeq 6 10^{-3}$) d'après les tables de Rose. Il en résulte que le 125 keV ($\alpha_{exp} \simeq 0,1$) serait un rayonnement M_1, tandis que le 200 keV ($\alpha_{exp} \simeq 3.10^{-2}$) serait un rayonnement E_1.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la radioactivité de l'atmosphère d'origine atomique.* Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Jean Cabannes.

On décèle des traces de corps radioactifs, recueillis en vol, et, plus récemment, de la neige faiblement radioactive.

On poursuit systématiquement depuis 1946, date à laquelle le « nuage radioactif » a été décelé pour la première fois ([1]), l'étude de la radioactivité de l'atmosphère, soit au sol, soit en vol, actuellement à bord de l'avion-laboratoire du Service d'Aviation Légère Sportive. Les appareils qui équipent cet avion ont été améliorés au cours de l'été dernier. Un doublet aérien, placé frontalement dans le vent relatif de la marche de l'aéronef, est porté à une différence de potentiel continu de l'ordre de 50 000 V. Toutes les précautions ont été prises pour éviter l'effet corona, qui est nuisible. Ce doublet capte les particules radioactives, mais sélectivement, selon leur mobilité dans le champ électrique de celui-ci. L'analyse est faite au laboratoire, où l'on détermine la période apparente de l'ensemble des particules recueillies. Cette période peut entrer dans l'une des trois catégories suivantes : A, période comprise entre celle des dépôts du thoron, 10,6 h et celle du radon, 3,8 jours, paraissant généralement avoir une valeur de 20 à 40 h ; A′, période comprise entre celle des dépôts du radon, 26,8 minutes et celle des dépôts du thoron ; A″, période supérieure à celle du radon. Si la période apparente déterminée est voisine de l'une des valeurs naturelles, on ne peut l'identifier que dans le cas où l'intensité est importante, ou bien si l'on peut analyser le rayonnement.

Les vols de prospection effectués jusqu'au 13 octobre 1954, depuis le courant de l'été, ne donnent pas de résultats positifs.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1583.

Le vol du 13 octobre (altitude 3 000 m) permet de déceler des traces faibles de particules A″ (de période très longue).

L'analyse des particules contenues dans les précipitations atmosphériques a donné un résultat positif le 6 décembre 1954.

On prélève, selon la technique habituelle (2), une certaine quantité de précipitation (7 kg). On recueille les impuretés solides. La valeur de leur radioactivité est exprimée en pourcentage de l'intensité d'ionisation due à la radiation pénétrante globale dans l'appareil de mesure (2). Cette dernière intensité, considérée comme invariable sur le lieu des mesures, est évalué à 10 ions/cm^3/s, dans l'air aux conditions normales.

Les particules contenues dans les précipitations atmosphériques ne peuvent pas toujours représenter exactement les teneurs en produits radioactifs de l'atmosphère libre. Cette représentation dépend en effet de la place qu'occupe la précipitation dans l'ensemble météorologique qui lui a donné naissance. Cependant, la situation des 4, 5, 6 décembre 1954 (courant NW — SE à mouvements rapides entre l'anticyclone des Açores, 1 040 millibars et le cyclone Angleterre-Norvège, 990 millibars, succédant à un vaste anticyclone d'altitude) a procuré une avancée de mauvais temps sur le Puy de Dôme. A l'Observatoire du Sommet (altitude 1 450 m), la tête de précipitation a été composée de neige, dans la nuit du 5 au 6 décembre. Il n'est pas douteux que, dans ces conditions, on peut considérer la neige arrivée au sol comme ayant balayé un volume d'air « ancien ». Elle est donc chargée des impuretés contenues dans l'atmosphère, et son analyse permet de se faire une idée exacte de la pollution de celle-ci.

La neige tombée dans la nuit du 5 au 6 décembre, est prélevée le 6 décembre à 17 h, les résidus solides sont analysés à partir du 7 décembre à 5 h. On trouve une radioactivité β, donnant 14 % seulement de l'intensité de la radiation pénétrante dans l'appareil. Rappelons que la valeur maxima trouvée dans les mêmes conditions opératoire est de 43 %. Elle se situe au 20 novembre 1951 (2).

La période de cette radioactivité, non encore évaluée paraît longue (du type A″).

Peut-être la faiblesse de tous ces résultats récents est-elle due à un accroissement de la pluviosité à l'échelle du globe, comme on a déjà formulé cette hypothèse à propos de résultats analogues (3). Peut-être cette pluviosité est-elle elle-même influencée par la « pollution de la haute atmosphère d'origine atomique » (4).

Il faut remarquer que ce résidu du 6 décembre, quoique moins abondant que ceux que l'on trouve fréquemment au cours de l'hiver, est, comme il arrive

(2) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1447.
(3) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1571.
(4) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1002.

souvent, noirâtre, goudronneux. Le vent, de secteur W à NW, n'a cependant pu apporter les brumes du NE. Ces « suies » sont donc d'origine lointaine comme il a été trouvé d'autres fois ([5]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la chaleur spécifique des verres en fonction de la température*. Note (*) de M[lle] **Micheline Prod'homme**, transmise par M. Jean Cabannes.

La chaleur spécifique vraie des verres a été étudiée par la méthode classique de l'analyse thermique différentielle, pour toute une série de verres à base de silice, dans un intervalle de température compris entre 100° C et le point de ramollissement du verre considéré.

L'échantillon de verre et celui du corps de référence (silice), de formes identiques, sont disposés symétriquement à l'intérieur d'un gros bloc métallique, placé lui-même dans un four. La différence de température entre les échantillons dans lesquels plongent les deux soudures du couple thermoélectrique différentiel est ainsi déterminée en fonction de la température.

Nous avons choisi la silice comme corps de référence, car on connaît parfaitement la variation de sa chaleur spécifique : $c_p = f(t)$ ([1]); de cette façon en écrivant les équations d'équilibre des masses calorifiques pour des températures t_1 et t_2 voisines, on peut connaître à partir de la chaleur spécifique vraie de la silice pour la température moyenne : $(t_1+t_2)/2$, la valeur de la chaleur spécifique du verre pour cette même température. Ce sera la chaleur spécifique vraie si t_1 et t_2 sont suffisamment proches; (cette approximation ne dépasse pas la limite d'erreurs de la méthode).

Sept verres de compositions différentes ont été étudiés. Comme exemples nous donnons les courbes obtenues pour quatre verres, dont les domaines de transformation sont situés à des températures variées : borosilicate crown 575°, baryum crown léger 550°, baryum crown dense 650°, flint dense 450°. Nous voyons que les courbes de la chaleur spécifique de ces verres présentent toutes une anomalie dans la variation de la chaleur spécifique à la température du domaine de transformation.

Cette anomalie correspondant à des effets thermiques particuliers a déjà été signalée par différents auteurs à partir des courbes thermiques différentielles, et son existence a donné lieu à des interprétations diverses.

Certains ([2]) pensent être en présence d'une transformation analogue à celle

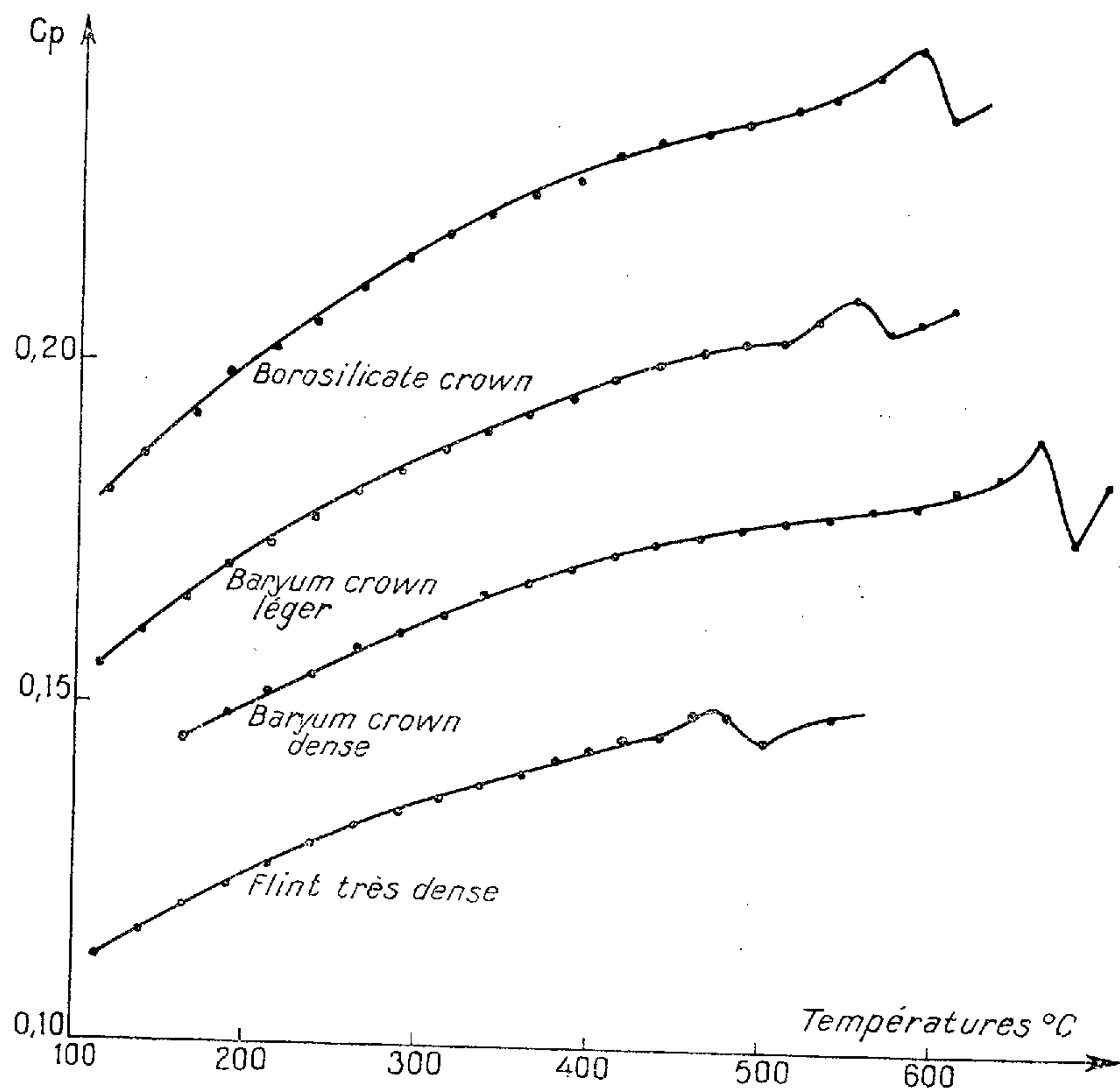
([5]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1498.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) R. B. Sosman, *The Properties of Silica*, Reinhold Publishing Co, New-Yorh, 1927.

([2]) A. Q. Tool, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 31, 1948. p. 177; Mondain-Monval et Samsoen, *Comptes rendus*, 181, 1926, p. 967; Samsoen, *Thèse*, Paris, 1927.

qui se produit pour un point de fusion ou une transformation allotropique, et cet effet thermique correspondrait à la chaleur latente de fusion ou à la chaleur



de transformation. D'après la nomenclature de Ehrenfest ([3]) on aurait alors une transformation du premier ordre.

D'autres ([4]) ne voient dans cet effet thermique qu'une brusque discontinuité de la chaleur spécifique, ce qui rapprocherait cette transformation de celles du deuxième ordre ([3]), et nous pensons que cette interprétation est plus naturelle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fréquence de valence* C—H *d'une série de dérivés monosubstitués du benzène. Relation avec les diagrammes moléculaires.* Note de M[lles] **Marie-Louise Josien** et **Jeanne-Marie Lebas**, présentée par M. Paul Pascal.

On ne trouve dans la bibliographie, à notre connaissance, qu'un petit nombre de Mémoires se rapportant à la fréquence de valence C—H aromatique des

([3]) P. Ehrenfest, *Proc. Amst.*, 36, 1933, p. 153.
([4]) G, Tammann, *der Glaszustand*, 1933; E. Rencker, *Thèse*, Paris, 1933.

dérivés monosubstitués du benzène ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Cette Note résume les premiers résultats d'un travail d'ensemble portant sur une vingtaine de composés C_6H_5—X étudiés par spectrométrie infrarouge sous une assez grande dispersion, en solution diluée dans un solvant non polaire (0,05 à 0,2 mol par litre dans le tétrachlorure de carbone), afin d'éviter au maximum les actions intermoléculaires ([5]).

Résultats expérimentaux. — Le massif d'absorption dû aux vibrations « benzéniques » dans la région de 3 000 cm^{-1} se distingue aisément, même lorsque le substituant X contient des C—H aliphatiques. Ce massif est, dans tous les cas, constitué par une série de bandes dont l'une se caractérise nettement par une intensité plus grande. Le tableau donne les fréquences A de cette bande. Les résultats complets seront publiés ailleurs.

C_6H_5—NO_2..	3079 cm^{-1}	C_6H_5—$COOC_5H_{11}$..	3066 cm^{-1}	C_6H_5—NH_2.......	3038 cm^{-1},
—Cl.......	3072 »	—C_2H_5..........	3064 »	—OCH_3.........	3036 »
—Br.......	3071 »	—$COCH_3$........	3064 »	—CH_2Br.........	3035 »
—COCl....	3070 »	—I..............	3062 »	—CH_3..........	3030 »
—CHO.....	3067 »	—F..............	3049 »	—$CH_2Si(C_2H_5)_3$..	3027 »
—CN......	3067 »	—OH............	3044 »	—C_2H_5..........	3027 »

Discussion. — Une analyse des vibrations des molécules C_6H_5—X conduit à attribuer la fréquence A à une des vibrations fondamentales dans lesquelles les oscillateurs C — H jouent un rôle prédominant.

Dans cette hypothèse, les petites variations de la fréquence A observées (3 027-3 078 cm^{-1}) doivent pouvoir être reliées aux propriétés physiques et chimiques des corps étudiés. La considération des moments dipôlaires ne peut conduire, ainsi que Freyman l'a déjà signalé ([2]), à une relation simple puisque ces moments sont une propriété de la molécule considérée dans son ensemble.

Par contre, on peut noter que les fréquences élevées correspondent aux substituants (X = NO_2, COCl, CHO, CN) pour lesquels il est admis ([6]) que les effets inductif et mésomère, forts et de même sens, marquent une migration d'électrons vers le substituant, tandis que les plus basses correspondent aux substituants CH_3 et C_2H_5 dont les deux effets inductif et d'hyperconjugaison ont le même sens et provoquent un afflux de charge vers le noyau. Dans d'autres composés, il y a conflit entre les deux effets : pour le

---

([1]) Daugherty, *Phys. Review*, **34**, 1929, p. 1549.

([2]) Freymann, *Ann. Phys.*, 20, 1933, p. 243.

([3]) Bell, *J. A. C. S.*, **47**, 1925, p. 2192 et **57**, 1935, p. 1023; Lecomte, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 164; Brattain, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 298; Kohlrausch et Vittek, *Monatsh.*, **74**, 1941, p. 1; Pitzer et Scott, *J. A. C. S.*, **65**, 1943, p. 803; Barchewitz et Chabbal, *J. Phys.*, 12, 1951, p. 637.

([4]) Ingold et ses collaborateurs, *J. Chem. Soc.*, **299**, 1946.

([5]) M.-L. Josien et J. Lascombe, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2414.

phénol et l'aniline, dont les fréquences sont relativement basses, on sait que l'emporte l'effet mésomère qui, ici, charge le noyau ([6]). Pour les dérivés halogénés, on remarque que, si les fréquences des composés chloré, bromé et iodé se placent dans l'ordre des électronégativités décroissantes des halogènes, la fréquence très basse du fluorobenzène confirme le fait d'un effet mésomère du fluor très fort et supérieur à celui des autres halogènes ([7]), ([8]).

A la suite de ces remarques, une comparaison s'impose avec les diagrammes moléculaires : si l'on admet que les petites variations de la fréquence A sont, en première approximation, le résultat d'un effet moyen sur l'ensemble des vibrateurs C-H, on est amené à considérer la somme S des charges sur les 5 carbones non substitués. La courbe représentative de la fréquence A en fonction de S a été tracée, les valeurs de S étant calculées à partir de répartitions électroniques publiées ([9]), ([10]), ([11]). Il est frappant de voir que, pour chacune des trois séries des valeurs S, la fréquence A est une fonction décroissante et sensiblement linéaire de la somme des charges S.

Notons enfin que pour ces composés benzéniques les résultats obtenus semblent indiquer, pour les vibrateurs C-H, une constante de force croissante lorsque la charge du carbone diminue.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Titrage conductimétrique simultané des équivalences acide et basique des protéides.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A condition d'opérer par titrage en retour, la méthode conductimétrique permet de déterminer, par une seule opération, les équivalences acide et basique des protéides.

On sait que le titrage conductimétrique de Kohlbrauch repose sur la mobilité particulièrement élevée des ions H^+. Si l'on introduit des quantités croissantes d'acide dans une base, la conductivité présente une brusque augmentation dès que l'acide est en excès : il en résulte que la courbe de conductivité est formée, dans le cas général, de deux droites de pentes différentes, l'une relative aux

---

([6]) Pullmann, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, p. 162, Masson, Paris, 1952.

([7]) Baker et Hopkins, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1089; Everard et Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2821.

([8]) Ingold, « *Structure and mechanism in organic chemistry* », 75, Cornell University Press, New-York, 1953.

([9]) Sandorfy, *Bulletin Société Chimique de France*, 5e série, 16, 1949, p. 615.

([10]) Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 279.

([11]) Nagakura et Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 236.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

conductivités du sel formé et de la base non encore saturée, l'autre à celles du sel et de l'acide en excès. L'intersection de ces deux droites correspond au point d'équivalence et la méthode conductimétrique ne diffère d'un titrage chimique que par le test — plus sensible — employé pour saisir le point d'équivalence.

Les protéides amphotères possèdent une double équivalence comme cathion et comme anion. Mais, pour le titrage de cette dernière, la méthode conductimétrique directe est en défaut par suite de l'hydrolyse et de l'équilibre des formes RNH_3OH et RNH_3Cl vers le point d'équivalence, lequel devient ainsi masqué par l'effet tampon (1). Par exemple, si l'on introduit des quantités croissantes d'acide dans une solution de sérum-albumine, le titrage s'inscrit d'abord sur une droite AB (*fig.* 1), mais s'infléchit vers l'équivalence CD, en une courbure continue, sans discontinuité significative.

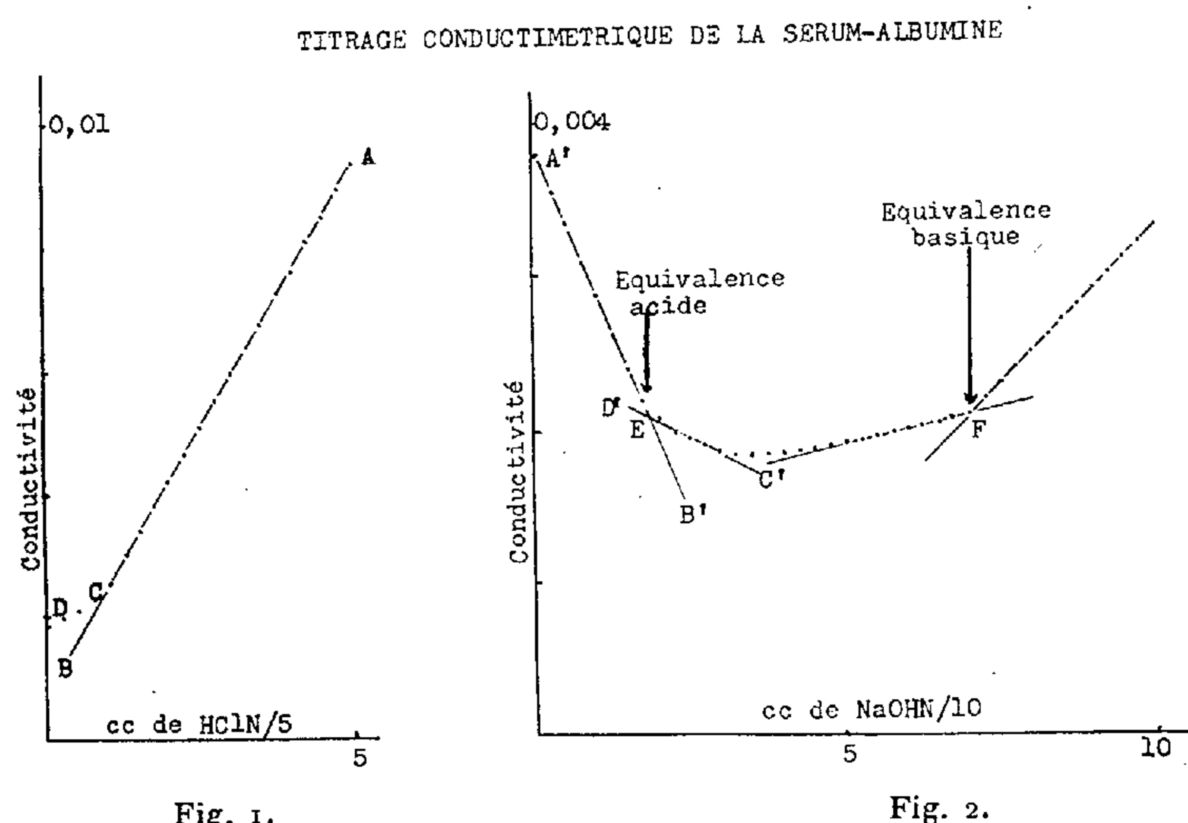


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Par introduction directe de HCl N/5 : le point d'équivalence n'est pas défini.

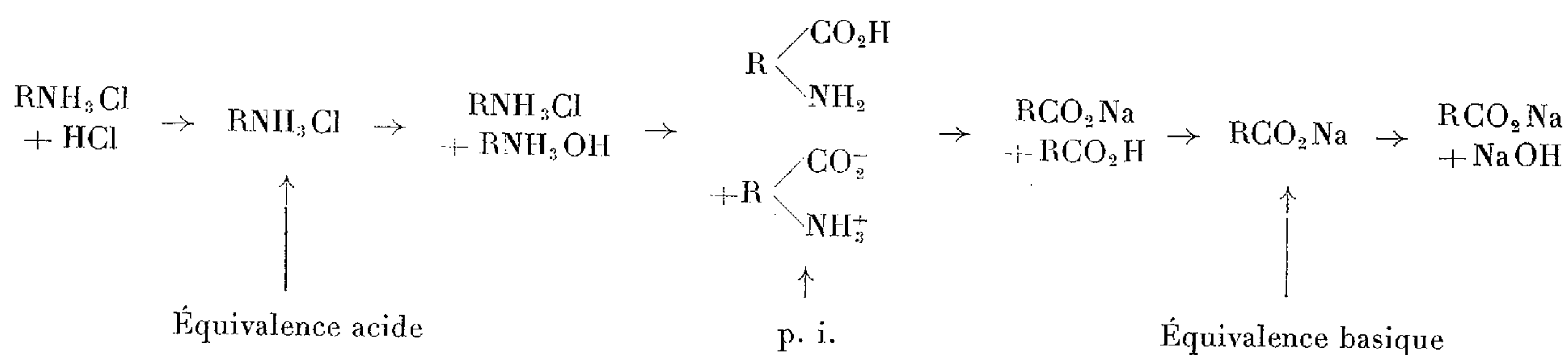
Fig. 2. — Par addition préalable de HCl, puis titrage en retour par NaOH N/10 : le point d'équivalence acide E est bien défini et la poursuite du même dosage permet le titrage de l'équivalence basique (point F).

Cette incertitude disparaît si l'on introduit un excès de HCl avant d'opérer le titrage : une partie de l'acide sature les groupes $-NH_2$ et l'excédent, resté libre dans la solution, peut être titré en retour sans difficulté par addition progressive de NaOH. L'opération est représentée par les deux droites A'B' et C'D' de la figure 2, suffisamment distinctes pour fixer le point d'équivalence acide E. Après cette neutralisation de la quantité d'acide initialement intro-

(1) On peut supprimer cet effet tampon en opérant en milieu organique de façon à abaisser la constante diélectrique, mais la méthode devient beaucoup plus laborieuse (J. LOISELEUR et Mlle M. J. THILLARD, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 481).

duite, c'est-à-dire après le titrage de l'équivalent acide, on retrouve la méthode de D. Hitchcoock ([2]) et il suffit de poursuivre l'addition de NaOH pour titrer directement l'équivalence basique F, dont la mesure ne présente aucune difficulté. La méthode a été contrôlée sur des solutions titrées d'acides aminés ([3]). Selon la nature de l'acide, la précision est de l'ordre de 2 à 8 %, c'est-à-dire comparable à celle de la méthode électrométrique.

Pratiquement, pour titrer un protéide, on ajoute 1 cm³ de HClN à 10 cm³ de la solution protéidique ($C \sim 5\,\%$) et 20 cm³ d'eau, et l'on titre par addition de 10 cm³ de NaOH N/5, en procédant par additions successives de 0,25 cm³ et en mesurant chaque fois la conductivité. Au cours de l'opération, c'est-à-dire sur le parcours de la figure 2, la mesure concerne successivement les formes suivantes :



La méthode permet ainsi de doser, très rapidement et par une seule opération, les équivalences acide et basique des protéides. Les résultats sont reproductibles : avec trois solutions de plus en plus concentrées de sérum-albumine, on obtient, pour l'équivalence acide, les valeurs très voisines de 680, 690 et 665. Le tableau donne les valeurs obtenues avec différents protéides. Il suffit de diviser le poids moléculaire par ces valeurs pour connaître le nombre des groupes fonctionnels de la molécule.

Équivalences acide et basique des protéides.

	Équivalence.	
	comme cathion.	comme anion.
Sérum-globuline	720	1427
Sérum-albumine	678	1092
Ovalbumine	1116	flocule
Hémoglobine	620	848
Édestine	555	flocule
Gélatine	999	1666
Peptone P. B. C.	555	526

([2]) *J. Gen. Physiol.*, **6**, 1924, p. 201.
([3]) *Comptes rendus*, **231**, 1945, p. 136.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'oxydation à chaud sur la composition chimique superficielle d'un alliage au nickel-chrome-titane-aluminium.* Note (*) de Mlle **Frima Malamand** et M. **Georges Vidal**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait qu'une oxydation à haute température provoque à la surface d'un alliage deux phénomènes principaux : d'une part, elle crée une couche non métallique d'oxydes adhérents ou non ; d'autre part, elle modifie la composition chimique de l'état métallique sous-jacent, en raison de la diffusion sélective des éléments contribuant à la formation des oxydes.

On sait par ailleurs que, sous l'action de forces périodiques, la rupture d'un alliage débute, en général, en surface pour des conditions d'effort très supérieures à celles qui suffisent ensuite à la propager. Il en résulte donc que la rupture globale d'un alliage est essentiellement déterminée par les conditions de sa rupture superficielle.

Afin d'apporter une contribution à cette question importante, mécanisme de rupture de pièces en alliages réfractaires à base de Ni-Cr du type 80/20, il nous a semblé intéressant de préciser en grandeur et en étendue les modifications de la composition chimique superficielle d'un alliage nichrome qui comporte des additions améliorant sa résistance mécanique à chaud lorsqu'il est oxydé à l'air à haute température. Cette précision peut être apportée grâce à l'application de méthodes d'analyse spectrale mises au point par l'un de nous [1], [2].

La composition chimique de l'alliage en éléments principaux est : Ni, 76 % ; Cr, 19,7 % ; Ti, 2,4 % ; Al, 1,5 %. Après un traitement thermique consistant en une trempe à l'air, après chauffe de 8 heures à 1 080°C suivie d'un maintien de 16 h à 700°C, les échantillons de 10 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre sont rectifiés, puis oxydés à l'air durant 300 h à différentes températures : 700, 750, 850 et 900° C. On élimine ensuite la couche non métallique d'oxydes par un décapage cathodique à 450° C dans un bain de soude et de carbonate de soude [3], [4] qui a été vérifié comme n'entraînant par lui-même aucun effet perturbateur sur la composition chimique superficielle.

La composition chimique est déterminée par spectrographie, d'abord en surface, ensuite à différentes profondeurs qui sont réalisées au moyen de polissages électrolytiques successifs selon la méthode décrite [1] ; les impacts de

---

(*) Séance du 3 janvier 1955.

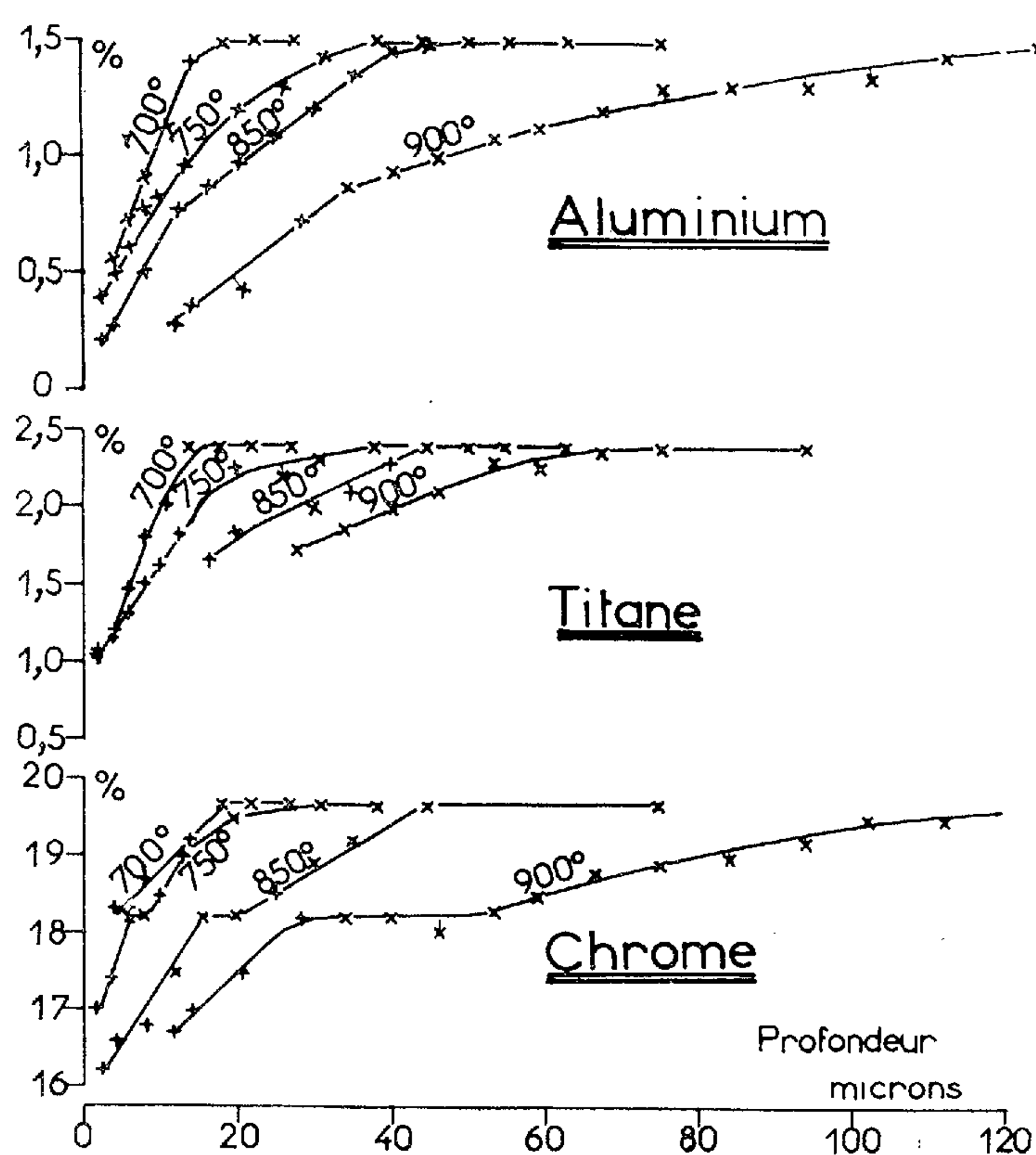
(1) Malamand, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 236.

(2) Malamand, *Publication O. N. E. R. A.*, n° 73.

(3) Héron, *J. Soc. Automotive Engrs*, 37, 1935, p. 180, 187.

(4) Galmiche, *Rev. Métallurg.*, 46, 1949, p. 843, 848.

l'étincelle sont disposés de telle sorte qu'ils intéressent une zone non perturbée par les impacts de la précédente couche; les teneurs indiquées correspondent à la teneur moyenne d'une couche de 4 μ d'épaisseur, c'est-à-dire à la profondeur de l'empreinte spectrographique. L'étincelle, commandée sous 15 000 V



avec une capacité de 0,003 μF et une self de 80 μH, est produite entre l'échantillon et une contre-électrode de graphite de 3 mm de diamètre à extrémités hémisphériques. Le dosage des éléments perturbés (Al, Ti et Cr) a été effectué en double à 2 % près selon une méthode déjà décrite (²) en utilisant comme référence l'élément de base Ni relativement peu perturbé. Les longueurs d'onde en angströms des couples des raies spectrographiques utilisées sont : Ti, 3088,02; Ni, 3002,49; Al, 3082,15; Ni, 3012,00; Cr, 2678,79; Ni, 2545,92; on opère sans flambage préalable avec un temps de pose de 30 s sur plaque Kodak B 10.

Les courbes reproduisent, pour les différentes températures d'oxydation la teneur de chaque élément en fonction de la profondeur à partir de la surface décapée. Pour les oxydations à 850 et 900° C, on constate aux faibles profondeurs un comportement anormal de la teneur en titane qui résulte vraisemblablement de la présence de cet élément sous la forme d'une combinaison

chimique. Pour une oxydation à 750° C, les diminutions relatives maxima constatées atteignent 73 % pour Al, 58 % pour Ti et 14 % pour Cr.

En conclusion, on remarque que l'alliage est superficiellement très notablement appauvri en Ti et Al qui sont précisément ajoutés pour accroître sa résistance à chaud.

CRYOMÉTRIE. — *Étude cryométrique de solutions d'acide cinnamique dans divers solvants. Parallélisme avec les résultats donnés par la spectrographie Raman.* Note (*) de Mlle **Monique Harrand** et M. **Georges Petit**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le but de ce travail a été, d'une part d'établir un parallélisme entre les actions intermoléculaires décelées par l'effet Raman et celles détectées par cryométrie, d'autre part de préciser les relations existant entre l'activité « osmotique » expérimentale et les structures relatives d'un soluté et d'un solvant, dans notre cas d'un soluté commun à quelques solvants convenablement choisis.

Il repose sur l'hypothèse suivant laquelle la non-idéalité de la solution est fonction des interactions entre les « complexes » soluté-solvant, différentes des interactions définissant le solvant; le terme « complexe » impliquant ici une association quelconque, que ce soit une association par pont hydrogène ou dipôle par exemple, jusqu'à la formation d'un composé chimiquement défini par liaison covalentielle.

L'étude par la spectrographie Raman de solutions d'acide cinnamique dans le benzène, l'éther, le dioxane, effectuée récemment par l'un de nous ([1]) a révélé l'existence de liaisons du type « pont hydrogène » entre les carboxyles des molécules d'acide en solution benzénique, entre ce carboxyle et l'oxygène de l'éther ou du dioxane dans le second cas.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de ces interactions grâce, cette fois, à la technique cryométrique, en utilisant comme solvants le benzène, le dioxane, l'acide acétique. Nous remarquerons que les valeurs voisines des points de fusion éliminent pratiquement le facteur température dans la comparaison des résultats, représentés par une courbe obtenue en portant en abscisses la molarité et en ordonnées la valeur $\nu = (1/k)(\Delta t/m)$ (k, constante cryométrique; Δt, dépression thermique; m, molarité du corps dissous) équivalente pratiquement dans la zone de haute dilution où nous nous cantonnons à la valeur donnée par l'équation plus rigoureuse de Haase ([2]), ([3]).

(*) Séance du 20 décembre 1954.

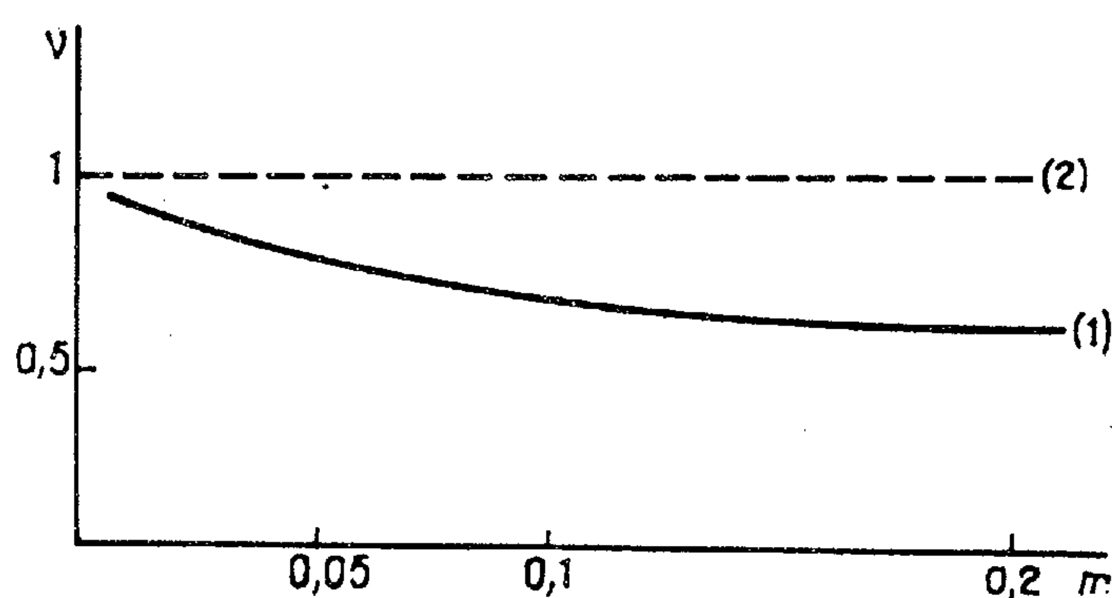
([1]) Monique Harrand et L. Tuernal-Vatran, *Ann. Phys.*, 1955 (à paraître).

([2]) Haase, *Z. Naturf.*, 8*a*, 1953, p. 380.

([3]) Y. Doucet, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 733; Y. Doucet et G. Petit, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, p. 302.

L'erreur est de 1,3 % au maximum pour une molarité de 0,2 ([4]).

On constate, en solution benzénique, que la courbe tombe relativement rapidement, mettant ainsi en évidence une interaction entre les molécules du corps dissous (courbe 1).



Dans le dioxane, on obtient au contraire une courbe qui est pratiquement une horizontale (courbe 2), s'expliquant par une idéalité due au blocage du groupement fonctionnel responsable de l'interaction précédente, par création d'une liaison carboxyle-oxygène, soit par un pont, soit même par création d'un oxonium et non-interaction de ce nouvel ensemble avec lui-même.

Dans l'acide acétique, on obtient un résultat comparable, quant à l'idéalité, avec celui obtenu pour le dioxane. Il s'explique ici soit par création d'une liaison entre les deux acides, soit encore par l'existence dans le soluté et le solvant de liaisons identiques (ici pont hydrogène), rendant celle-ci osmotiquement indiscernable.

Ainsi nous pensons avoir effectivement montré, par un choix judicieux de solvants, que l'interaction décelée cryométriquement dans le benzène, était due à un pont hydrogène, et pratiquement, en solution diluée, à elle seule.

En effet, ces trois solvants appartiennent aux trois types fondamentaux nécessaires en principe pour la détection d'une interaction quelconque et sa caractérisation, indépendamment du critère mathématique d'idéalité choisi, fonction de la zone de concentration étudiée :

1° Solvant ne possédant pas l'interaction cherchée et ne donnant avec le soluté qu'une interaction minimum (ici le benzène). On constate l'activité.

2° Solvant bloquant le groupement fonctionnel auquel on attribue l'interaction précédemment constatée (ici le dioxane).

([4]) Il faut remarquer que Haase ([2]) invoque de plus un terme tendant à relever la courbe cryométrique, c'est-à-dire qu'une solution non idéale donnerait une représentation idéale. Notre travail repose sur l'hypothèse que ce terme joue un rôle discret ou tout au moins est comparable dans les diverses conditions expérimentales.

3° Solvant possédant en commun avec le soluté l'interaction étudiée qui devient osmotiquement indiscernable (ici l'acide acétique).

Ainsi les résultats donnés par l'effet Raman et la cryométrie coïncident.

Ajoutons que ces données générales permettent de comprendre de nombreux résultats, en particulier récents, de A. Blackburn et J. J. Kipling ([5]) pour les systèmes pyridine + alcool éthylique et pyridine + anhydride acétique.

Ajoutons, comme nous l'avons déjà noté ([6]), que si l'on a une liaison à caractère multiple, qui est, suivant les conceptions actuelles, le cas général d'une liaison hétéroatomique, il doit être possible d'étudier une seule interaction, l'élimination de l'autre s'effectuant en prenant un solvant la possédant à l'état pur, c'est-à-dire où la liaison caractéristique du solvant liquide est pratiquement une structure limite des conceptions actuelles de la mésomérie.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la cause de la stabilisation de l'austénite dans la transformation martensitique*. Note (*) de M. **Jean Philibert**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Lors de la transformation martensitique d'nn ferronickel contenant des traces de carbone et d'azote, on peut observer une faible stabilisation de l'austénite. Après un traitement prolongé de décarburation et de dénitruration, la stabilisation disparaît totalement, ce qui prouve qu'elle est due au carbone et à l'azote.

La stabilisation de l'austénite résiduelle apparaît comme une des caractéristiques essentielles de la transformation martensitique ([1]). Elle est spécialement intense dans des aciers à forte teneur en carbone ([2]), si bien qu'on peut se demander si le carbone n'est pas l'agent responsable du phénomène; l'azote pourrait jouer le même rôle. Aussi avons-nous étudié un ferronickel pur ($Ni = 28,95\ \%$; $Si = 0,01\ \%$; $Mn = 0,22\ \%$; $C = N = 0,004\ \%$) dont le point M_s est voisin de 5°. Nous avons suivi la transformation par mesure de la résistance électrique au moyen d'un pont double.

Nous avons cherché d'abord à détecter la stabilisation par la méthode classique : arrêt de la transformation à une température T_1, report à une température $T_2 \geqq T_1$ et étude de la reprise de la transformation lors d'un nouveau refroidissement. Mais ici les phénomènes sont différents du cas classique : à l'arrêt du refroidissement, on observe à T_1 une abondante transformation isotherme, particulièrement rapide entre 0 et — 40°, et cette transformation se poursuit lors du réchauffage jusqu'à une certaine température T_A (*fig.* 1 *a*),

(5) A. Blackburn et J. J. Kipling, *Nature*, 171, 1953, p. 174.

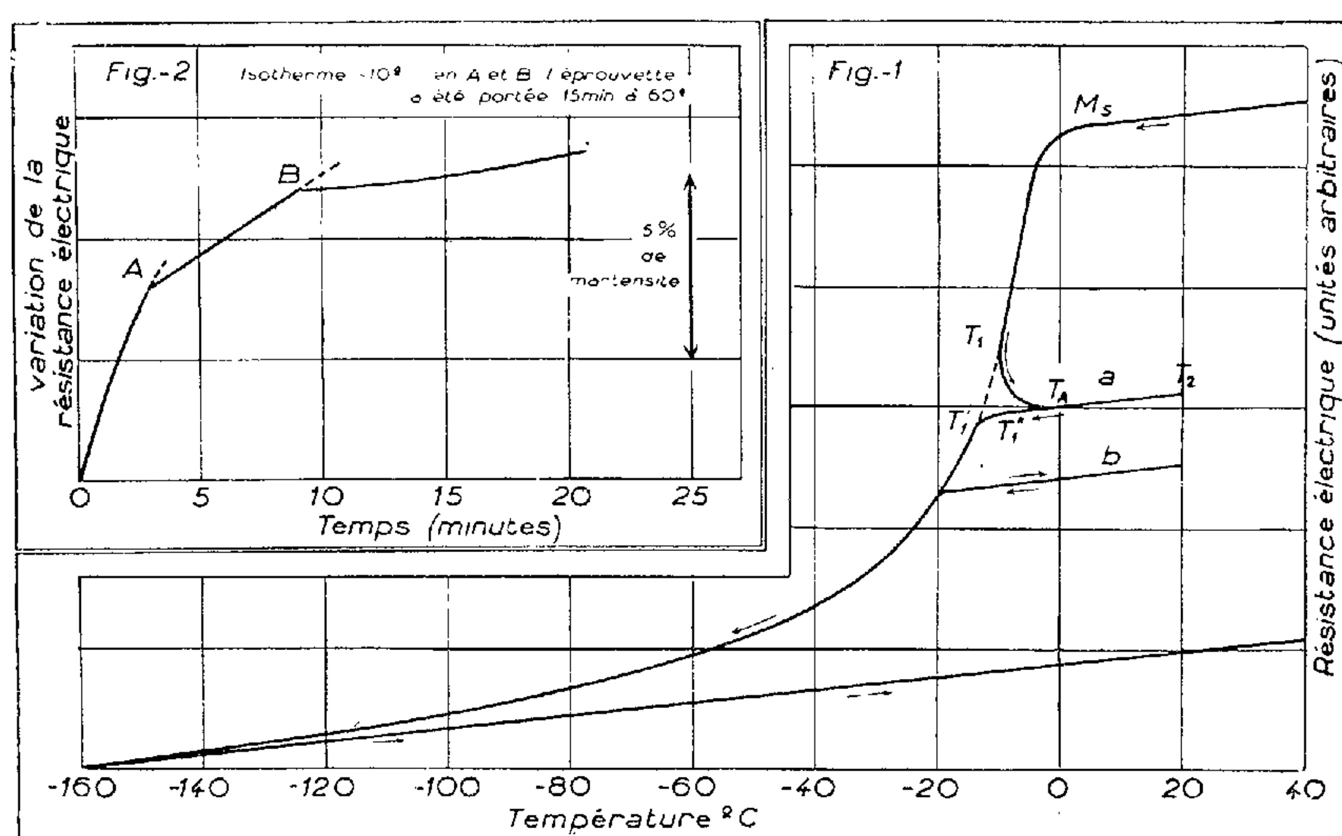
(6) G. Petit et Mlle Bourlange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(1) W. J. Harris et M. Cohen, *Trans. A. I. M. E.*, 1948, T. P. 2446.

(2) J. Philibert et C. Crussard, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1493.

de sorte que l'on observe une *pseudo-stabilisation :* après maintien à $T_2 > T_A$, puis nouveau refroidissement, on voit effectivement la transformation reprendre à $T'_1 < T_1$. Mais en réalité la courbe obtenue prolonge la portion initiale (M_s, T_1). En outre, une observation plus fine montre que la transformation reprend en fait à $T''_1 > T_1$, pour s'accélérer ensuite jusqu'à T'_1, où elle rattrape et suit la courbe de transformation que l'on obtiendrait par refroidissement continu. Ces phénomènes apparaissent donc en fait comme l'inverse d'une stabilisation et sont dus à une germination « isotherme » rapide dans ce domaine de température. On peut éviter cette transformation parasite en réchauffant brusquement à T_2, puis trempant de T_2 à T_4 et reprenant le refroidissement à la même vitesse qu'avant (*fig.* 1 *b*). Dans ces conditions on n'observe aucune stabilisation.



Mais il existe un procédé beaucoup plus sensible pour déceler toute trace de stabilisation : on trace l'isotherme de transformation à T_4. On reporte brusquement à T_2, puis après maintien « stabilisant », on trempe à T_4, et l'on suit de nouveau l'isotherme. Appelons v et v' les vitesses de transformation immédiatement avant et après le cycle $T_4\,T_2\,T_4$: il y aura stabilisation dès que $v' < v$; on peut ainsi déceler la moindre trace de stabilisation (la précision des mesures étant meilleure que 0,1 % de martensite).

En choisissant pour T_2 l'ambiante, quelle que soit la durée de maintien, on n'observe aucun effet. Mais après un maintien à 60°, la stabilisation se manifeste nettement (*fig.* 2) par des points anguleux entre les différentes portions de l'isotherme, obtenues entre chaque maintien à T_2 ; on voit par exemple que $v' \# (v/3)$ pour une stabilisation de 15 min à 60°. Nous avons alors *purifié les échantillons par maintiens de* 12 *h à* 1 200° *en atmosphère d'hydrogène humide.* Le départ de C et de N élève M_s qui passe vers 25°. Et dans ces condi-

tions, on n'observe *aucun effet de stabilisation*, même après maintien « stabilisant » à 100°.

On voit que la stabilisation, très forte pour des teneurs en carbone > 1 % ([2]), est faible et nette pour des teneurs (C + N) de l'ordre de 0,01 %, et nulle après un traitement qui enlève les traces de carbone et d'azote.

Le rôle de l'azote, en particulier, est bien confirmé par l'expérience suivante : si des échantillons préalablement purifiés — donc sans stabilisation — sont nitrurés de façon à y introduire environ 0,1 % d'azote en solution, on voit *réapparaître la stabilisation* et celle-ci se manifeste de façon tout à fait identique à celle qui est due à la présence du carbone.

La stabilisation n'est donc pas une caractéristique intrinsèque de la transformation martensitique, mais un effet parasite dû à certains éléments, carbone et azote dans le cas présent. On voit aussi que des traces de ces éléments ont un effet marqué sur le point M_s.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence du diamètre du tube sur les limites d'inflammabilité des mélanges de butane normal et d'air.* Note de Mlle **Gisèle Dalmai**, MM. **Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Aux pressions inférieures à la pression atmosphérique, la forme et la situation de la courbe délimitant la région d'inflammabilité des mélanges de butane et d'air (enflammés par un train d'étincelles condensées), varient notablement — tous les autres facteurs restant constants — avec le diamètre du tube dans lequel se propage la flamme, surtout pour le *second domaine* et pour la partie du *premier* qui en est voisine.

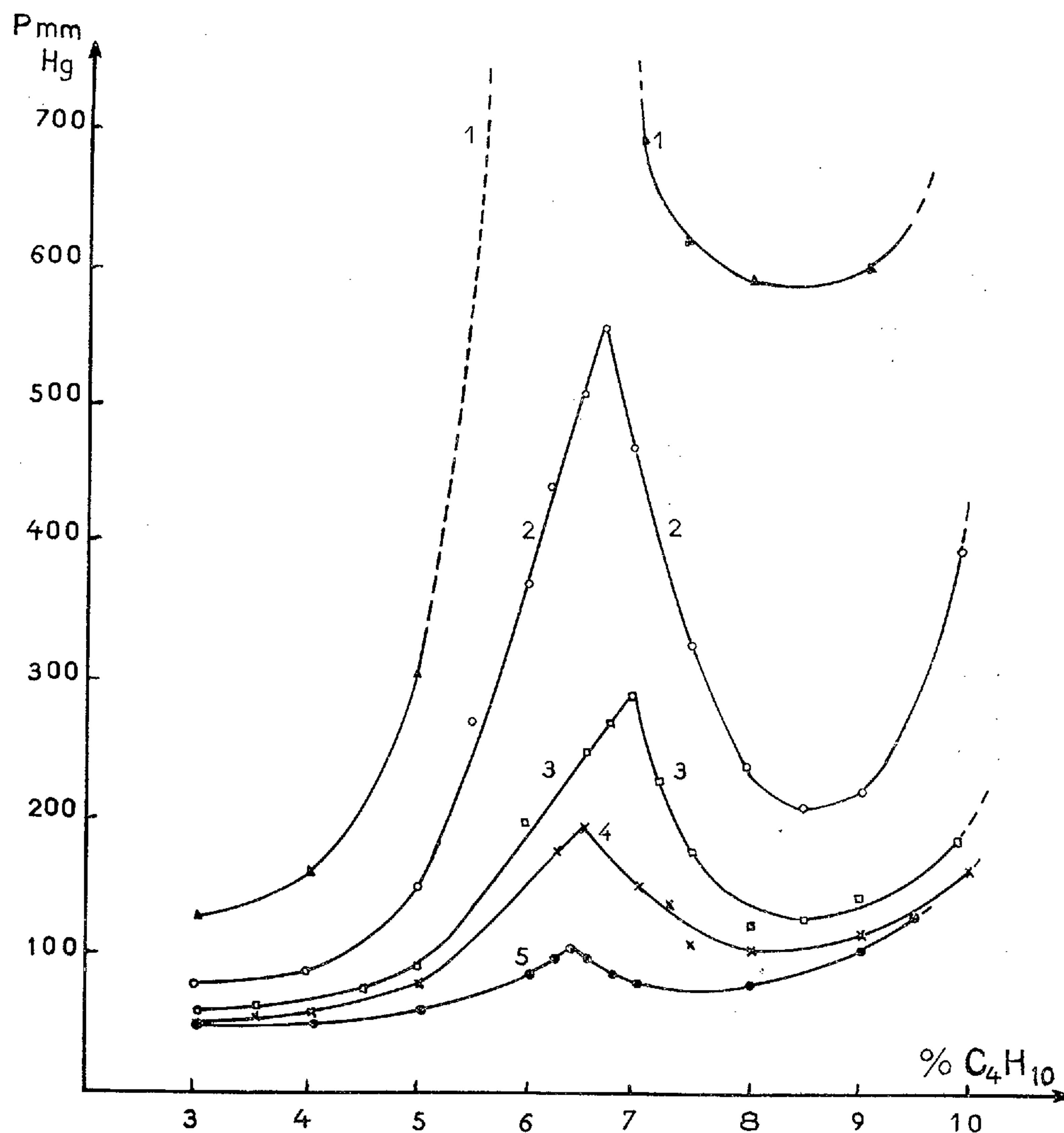
On sait que le domaine d'inflammabilité des mélanges de butane et d'air, enflammés par un train d'étincelles condensées, est limité vers les basses pressions par une courbe présentant deux « lobes » dans chacun desquels l'aspect des flammes est différent (flammes du *premier domaine* pour les faibles concentrations en hydrocarbure, et flammes du *second domaine* pour les concentrations élevées) ([1]). Cette particularité est fonction d'un certain nombre de facteurs : les uns dépendent du procédé d'inflammation, les autres des conditions de propagation de la flamme (propagation horizontale ou verticale — ascendante ou descendante —, dimensions du tube). Si dans le cas du propane on a déjà étudié l'influence du diamètre pour les mélanges à faible concentration en hydrocarbure ([2]) (flammes du premier domaine) aucune étude n'a encore été faite avec des mélanges de concentration élevée, non seulement pour les flammes du second domaine,

([1]) P. Laffitte et R. Delbourgo, *Fourth Symposium on Combustion*, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1953, p. 114.

([2]) F. E. Belles, D. M. Simon et R. C. West, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 1010.

mais aussi au voisinage des concentrations adjacentes aux deux domaines. Ce sont les résultats de cette étude qui sont rapportés dans la présente Note dans le cas des mélanges de *n*-butane et d'air.

L'inflammation est provoquée par un train d'étincelles condensées éclatant entre deux hémisphères de platine distants de 12,8 mm. La



flamme se propage de bas en haut dans des tubes verticaux en pyrex de 80 cm de longueur et de diamètres suivants : 1, 17 mm; 2, 22,5 mm; 3, 32,5 mm; 4, 40 mm; 5, 55 mm. Le critère d'inflammabilité adopté pour le tracé des courbes de la figure est la propagation de la flamme sur toute la longueur du tube.

Lorsque le diamètre du tube diminue, l'*encoche* séparant les deux domaines s'approfondit, et cela à un point tel que pour le tube de 17 mm

il existe quatre limites d'inflammabilité à la pression atmosphérique. Le rétrécissement du second domaine (flammes axiales, lentes et bleu-vert) est plus important que celui du premier (flammes rapides, bleues ou vertes suivant la concentration, restant semblables à elles-mêmes à une concentration donnée quel que soit le diamètre). La pression limite relative au second domaine croît beaucoup plus vite que celle du premier. L'influence du diamètre est relativement faible au voisinage du mélange stœchiométrique. Il semble qu'il existe un diamètre au-dessous duquel les flammes du second domaine ne se propagent plus, mais qui n'a pu être déterminé avec précision étant donné les conditions expérimentales.

Pour les grands diamètres il apparaît des phénomènes de turbulence et des variations de forme et de surface du front de flamme qui, dans la détermination des courbes, entraînent des difficultés de reproductibilité pour les concentrations les plus élevées. C'est ainsi que la courbe 5 n'a pu être tracée au-delà d'une concentration de 10 %. Avec un diamètre plus grand encore, soit 70 mm, et pour lequel l'encoche n'existe plus, la courbe a dû être arrêtée à la concentration de 8,5 %; de plus cette courbe (qui n'est pas reproduite sur la figure) se trouve — sauf dans la région de l'encoche — au-dessus de la courbe 5, les causes perturbatrices précitées prenant une grande importance.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les cations dérivés de* Mo^{VI}. Note de Mlle **Françoise Chauveau**, MM. **Robert Schaal** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait que l'acide molybdique en solution se comporte comme un acide tétramolybdique $Mo_4O_{13}H_2(4MoO_3, H_2O)$, dont les acidités seraient du même ordre que la deuxième acidité de SO_4H_2 (1). Nous avons étudié son comportement spectrophotométrique principalement dans la région des fortes acidités, où se forment des cations, que l'on retrouve par exemple dans le réactif molybdique.

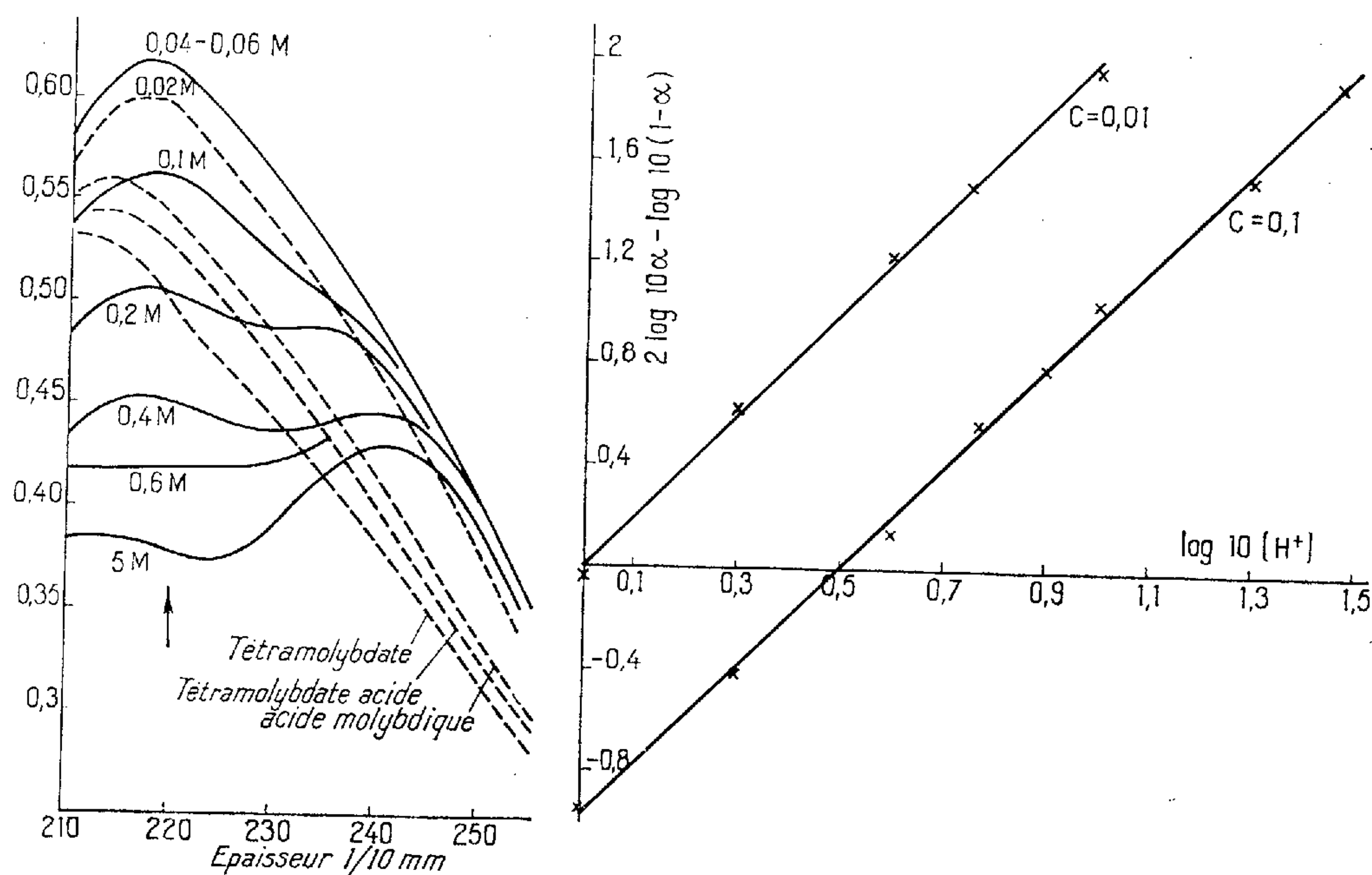
Les courbes de densité optique, *d*, en fonction de la longueur d'onde, ont l'allure de celle représentée sur la figure 1 pour une concentration $c = 0,01$ en Mo; les chiffres représentent l'acidité libre (en sus de celle fournie par l'acide molybdique) et obtenue par addition de ClO_4H. On remarque, dans la région des faibles longueurs d'ondes :

1° Que *d* ne croît que légèrement en passant du tétramolybdate à l'acide, ce qui est normal puisque ce dernier, assez fort, doit contenir une forte proportion d'ions tétramolybdiques.

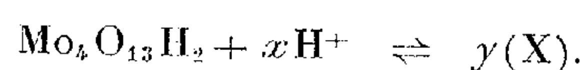
(1) Byé, *Ann. Chimie*, 20, 1945, p. 463.

Par addition de ClO_4H, *d* continue à croître, pour atteindre un maximum vers ClO_4H (0,05 M). Nous pensons que la courbe obtenue alors correspond à $Mo_4O_{13}H_2$ lui-même, dont l'ionisation est reculée par la présence de ClO_4H.

2° Pour de plus fortes acidités, *d* se remet à décroître et ne varie plus au-delà de 5 M. Il se forme alors un cation, dont la formation est pratiquement complète à 5 M. Ce cation est probablement d'espèce unique (ou du moins, une espèce doit prédominer fortement), car chacune des courbes peut se déduire à partir des courbes relatives à 0,05 M (proportion nulle) et 5 M (formation complète).



Dans ces conditions, nous représenterons sa formation par



$$Mo_4O_{13}H_2 + xH^+ \rightleftharpoons y(X).$$

La proportion α à l'état de cation a été déterminée par la relation

$$d = \frac{D - d}{D - \Delta}.$$

D, Δ, et *d*, représentant respectivement les densités optiques de l'acide (courbe supérieure), du cation (courbe inférieure) et de la solution, pour une longueur d'onde de 220 mμ (pour laquelle D et Δ diffèrent le plus).

La loi d'action de masse donne, en appelant $[H^+]$ la concentration de ClO_4H en excès :

$$\frac{[X]^y}{[Mo_4O_{13}H_2][H^+]^x} = K, \qquad \text{ou} \qquad \frac{\alpha^y}{1-\alpha} = K' \frac{[H^+]}{C^{y-1}},$$

soit, sous forme logarithmique :

$$y \log \alpha - \log(1-\alpha) = \log K' + x \log[H^+] - (y-1)\log C.$$

Si l'on trace les courbes $\alpha = f(\log[H^+])$ pour deux concentrations différentes (0,01 et 0,1), elles doivent présenter, pour une même valeur de α, un écart $\Delta(\log[H^+])$, donné par

$$\Delta(\log[H^+]) = \frac{y-1}{x}\Delta(\log C).$$

Ici, $\Delta(\log C) = 1$, nous avons trouvé $\Delta(\log[H^+]) = 0,5$, d'où

$$x = 2(y-1).$$

La solution la plus logique consiste à prendre $y = 2$, d'où $x = 2$; si elle est exacte, on doit obtenir, en portant, pour une même concentration :

$$2\log 10\alpha - \log 10(1-\alpha) = f(\log[H^+]),$$

une droite de pente 2, ce qui est bien le cas (*figure*).

On en déduit que le cation formé est un cation basique (ce qui n'est pas étonnant en raison des faibles propriétés basiques de MoO_3), et que, de plus, il est bicondensé. Cette dernière affirmation est justifiée par les faits suivants :

1° Mesures de solubilité de MoO_3 dans les acides, qui confirment la condensation (2).

2° Absorption très voisine de celle des tétramolybdates, eux-mêmes condensés, alors que, d'après ce qui fut maintes fois observé par Jander et Jahr dans d'autres cas (3), la densité optique devrait être très inférieure, ne devenant notable qu'aux faibles longueurs d'onde.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau procédé de traitement des métaux à l'aide de l'énergie solaire.* Note de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foex**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons montré précédemment (1), (2) que l'on pouvait obtenir, par action du rayonnement solaire concentré, des masses réfractaires fondues ou frittées. En particulier, le traitement de poudres réfractaires dans des fours tournant à vitesse rapide donne des pièces centrifugées, de révolution, dont les profils internes et externes sont fonction de nombreux facteurs : angle solide du rayonnement solaire convergent, vitesse de rotation du four, inclinaison de son axe par rapport au plan horizontal, densité apparente initiale du produit pulvérulent, chargement plus ou moins considérable de la capacité tournante.

(2) Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4233.
(3) Jander, *Jahr-Koll. Beih.*, 41, 1934, p. 1.

(1) F. Trombe et M. Foex, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 571.
(2) F. Trombe et M. Foex, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1315.

Ces profils dépendent aussi, naturellement, de la nature des produits traités. Par exemple, la fusion du quartz (densité réelle : 2,6) qui se transforme, lors du chauffage, en silice vitreuse (densité : 2,2), a lieu avec un gonflement qui compense en partie le retrait de l'ensemble. La pièce de révolution présente, dans ce cas, une surface interne à allure cylindrique ou conique.

Par contre, le chauffage de produits pulvérulents à base d'alumine, de magnésie ou de spinelle ($Al_2O_3 . MgO$) et de bien d'autres corps purs, composés ou mélanges, est accompagné d'un très fort retrait et l'on obtient des cavités réfractaires de volume relativement important.

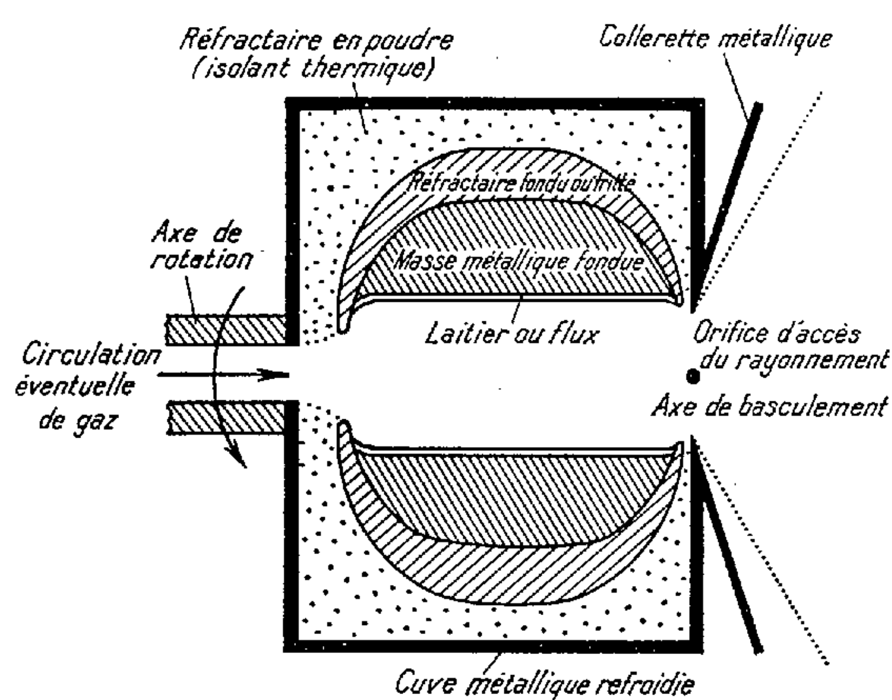


Fig. 1.

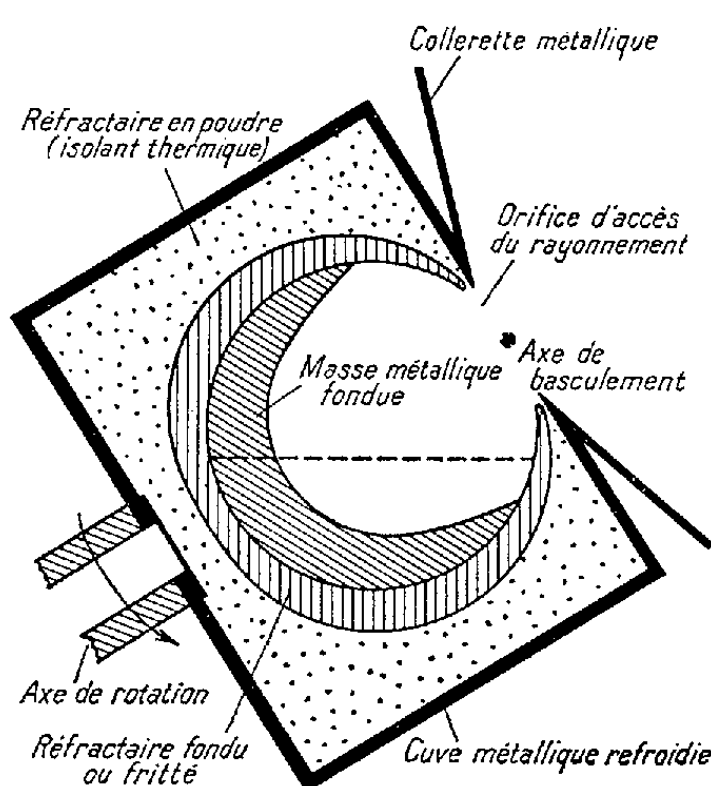


Fig. 2.

Si l'axe de rotation du four est horizontal, le « creuset » ainsi constitué présente, en général, deux orifices (*fig.* 1). Si l'axe est incliné (*fig.* 2) on peut former le fond de ce creuset. La cavité réfractaire précédente se présente dans de bonnes conditions pour contenir des substances et, en particulier, des métaux et alliages. Elle est fondue ou très fortement frittée sur sa surface interne et résiste bien aux chocs thermiques grâce au frittage moins intense de ses zones périphériques. La poudre réfractaire non frittée maintient en place la zone frittée, et, si sa densité apparente est suffisamment faible, constitue autour de cette dernière un excellent calorifuge. Il est essentiel, en effet, de réduire au minimum les pertes d'énergie par les parois du four qui sont maintenues par réfrigération à basse température.

Le processus opératoire est par exemple le suivant : la poudre réfractaire, en général constituée par un oxyde pur ou un mélange d'oxydes purs, est traitée, à l'aide du four solaire de 75 kW de Mont-Louis, pour former une cavité fondue ou frittée. Cette opération, qui dure de quelques minutes à quelques heures suivant le volume de la cavité formée, s'effectue à des températures de

l'ordre de 1900 à 2100°. Après refroidissement aux environs de 1700°, le creuset réfractaire qui est alors solide peut recevoir le métal ou les constituants de l'alliage que l'on veut fondre.

Il est évidemment nécessaire d'avoir un creuset parfaitement solide au moment de la fusion du métal, surtout si ce dernier est plus dense que le creuset lui-même, ce qui est d'ailleurs le cas le plus fréquent.

Dans un four centrifuge comportant une cuve de 57 l (diamètre : 46 cm; longueur : 34 cm), il a pu être réalisé un « creuset » à deux orifices (*fig.* 1) ayant une capacité totale de 16 l et une capacité utile de l'ordre de 12 l. A l'intérieur de ce « creuset » (*fig.* 1) une masse de fer de plus de 80 kg a été fondue et soumise à différentes actions chimiques : carburation, puis décarburation totale par action de l'air dans la partie centrale, puis élimination de l'oxyde par intervention d'aluminium ou d'un fondant convenablement choisi.

Les lingots métalliques obtenus dans différents essais, sont homogènes, le brassage du métal étant réalisé très facilement par un simple changement de la vitesse de rotation. Le métal peut être directement coulé par l'orifice avant du four ou préalablement rassemblé dans le fond du creuset (*fig.* 2). Le creuset réfractaire est utilisable pour une opération ultérieure.

L'ensemble de nos essais a montré l'extrême souplesse de ce procédé qui donne la possibilité de supprimer la construction préalable de creusets et de choisir dans chaque cas la composition du réfractaire la plus adaptée au traitement envisagé.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la détermination continue de la carboxyréactivité spécifique des cokes.* Note de Mme **Marthe Bastick** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Paul Lebeau.

Étant donné l'importance de la variation de la carboxyréactivité des cokes au cours de leur usure, nous avons précédemment insisté sur la nécessité de substituer aux essais de détermination de carboxyréactivité initiale généralement adoptés, une méthode de mesure faisant intervenir non seulement le combustible dans l'état où on l'introduit dans l'appareil d'utilisation, mais encore les diverses formes par lesquelles il passe entre le moment où il commence à réagir et celui où il est transformé en mâchefer [1].

Nous avons envisagé dès lors la mise au point de deux types d'essais : d'une part, la détermination continue de la *réactivité spécifique* du coke qui se transforme progressivement en mâchefer, d'autre part, la mesure de la réactivité d'un échantillon dont le volume est maintenu constant

---

[1] H. Guérin et L. Hosti, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1400.

par un apport continu de combustible vierge venant se substituer au combustible consommé, réalisant ainsi un état de régime stable qui permet de définir la *réactivité intégrale*. C'est au premier de ces essais que se rapportent les recherches dont les résultats font l'objet de cette Note.

Afin de suivre la réaction : $C + CO_2 = 2\,CO$ (I) dont la vitesse, dans des conditions données, est caractéristique de la carboxyréactivité du combustible, nous avons substitué à la détermination du taux de transformation de CO_2 en CO, généralement adoptée, le tracé à l'aide d'une thermobalance Chevenard, de la courbe de la variation de poids en fonction du temps. Étant donné la nature des combustibles étudiés, on peut, en effet, considérer qu'après un dégazage suffisant, la perte de poids subie par ceux-ci lorsqu'on les chauffe dans un courant d'anhydride carbonique, est essentiellement due à leur gazéification selon la réaction (I). On peut donc déduire de cette courbe la vitesse de gazéification du combustible, c'est-à-dire sa carboxyréactivité à chaque instant.

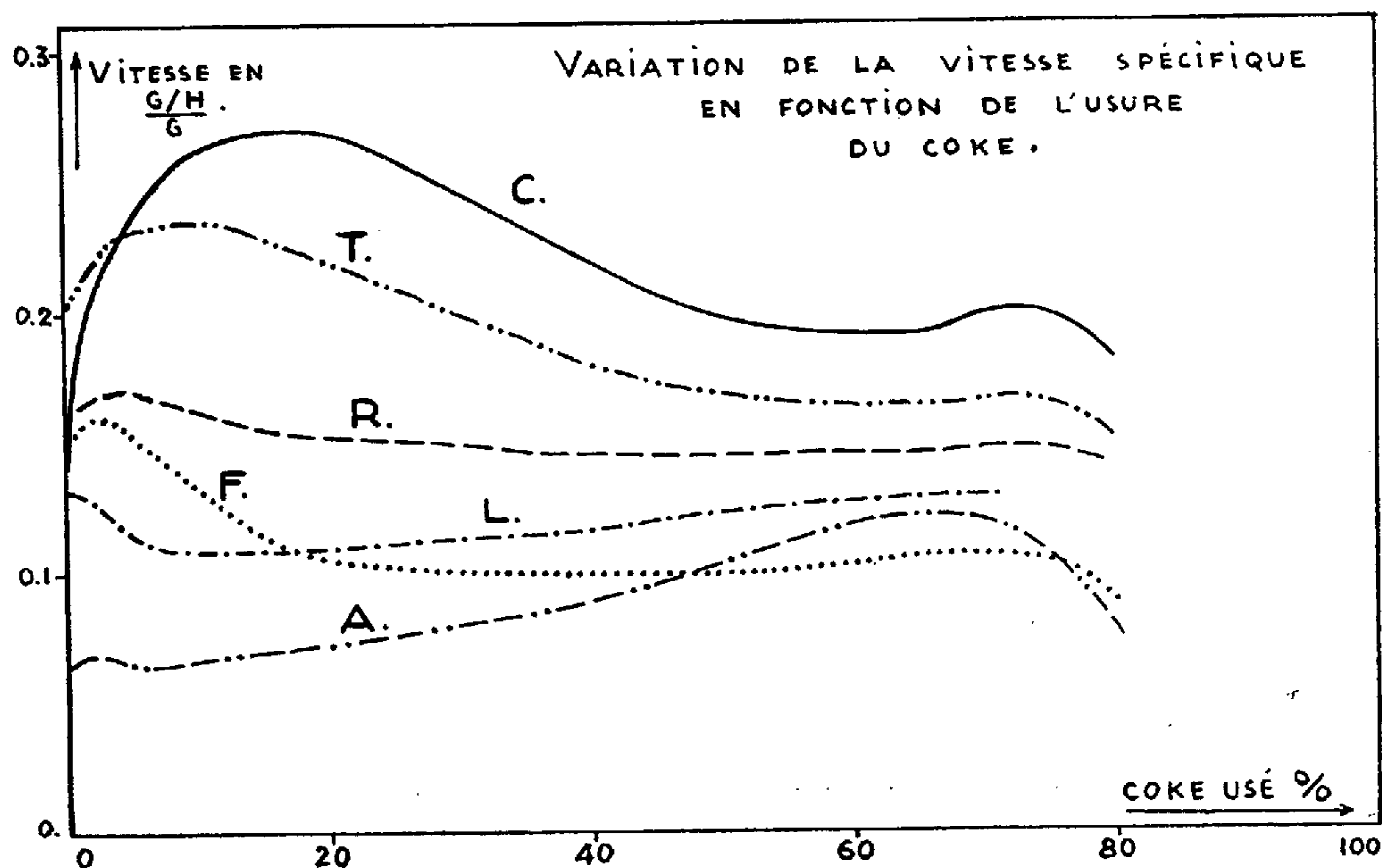
Une étude systématique préliminaire ayant pour objet de choisir des conditions expérimentales telles que les effets de diffusion externe susceptibles de perturber les résultats, soient réduits au minimum, nous a conduits à adopter le mode opératoire suivant : L'échantillon de coke (0,8 g, passant au tamis 20 et refusé au tamis 40) étant placé dans un petit panier cylindrique en toile de platine que l'on substitue au creuset habituel afin de faciliter la diffusion du gaz au sein du coke, on fait passer dans le four un courant d'azote exempt d'oxygène tandis que l'on porte en 1 h 30 mn le coke à la température choisie pour l'essai, par exemple 1000°, de façon que les matières volatiles restantes soient éliminées parfaitement. Cette chauffe à une température inférieure à celle à laquelle le coke a été obtenu n'est pas susceptible de modifier sa structure.

La température choisie pour l'essai étant atteinte, on la maintient constante et substitue à l'azote un courant régulier (18 *l*/*h*) d'anhydride carbonique pur et sec en poursuivant l'essai jusqu'à ce que le coke soit presque complètement usé. La balance enregistre les variations du poids de l'échantillon p en fonction du temps t et on déduit aisément de la courbe obtenue la vitesse de gazéification dp/dt, à tout instant; cette valeur, rapportée au poids p de l'échantillon à l'instant t : dp/pdt, définit la *carboxyréactivité spécifique* dont on peut tracer la courbe de variation en fonction de l'usure du coke $(p_0 - p)/p$, p_0 étant le poids de coke initial.

Les courbes ainsi obtenues sont très reproductibles puisque dans le domaine des usures comprises entre 3 et 75 %, qui correspond à l'utilisation pratique de ces combustibles qui renferment de l'ordre de 10 % de cendres, les variations d'un essai à l'autre sont inférieures à 5%. De telles courbes (*fig.* 1) ont été tracées à 983° pour une série de six cokes dont nous connaissions par ailleurs les caractéristiques essentielles.

1° Elles confirment l'importance des variations de la carboxyréactivité d'un coke en fonction de l'usure et la nécessité d'abandonner la *réactivité initiale* comme critère du comportement de celui-ci ([1]).

2° Des échantillons de carboxyréactivités initiales voisines sont, en effet, susceptibles de présenter, après une certaine usure, des carboxyréactivités



nettement distinctes, comme s'ils étaient différemment sensibles à « l'activation » que paraît constituer pour certains cokes le phénomène de gazéification et qui serait en rapport avec les variations de surfaces spécifiques constatées.

3° Les courbes obtenues tout en montrant la difficulté de caractériser la carboxyréactivité d'un coke uniquement par un indice, mettent en évidence les différences très marquées entre les échantillons étudiés et seraient susceptibles de fournir d'utiles indications sur la gazéification pratique des cokes.

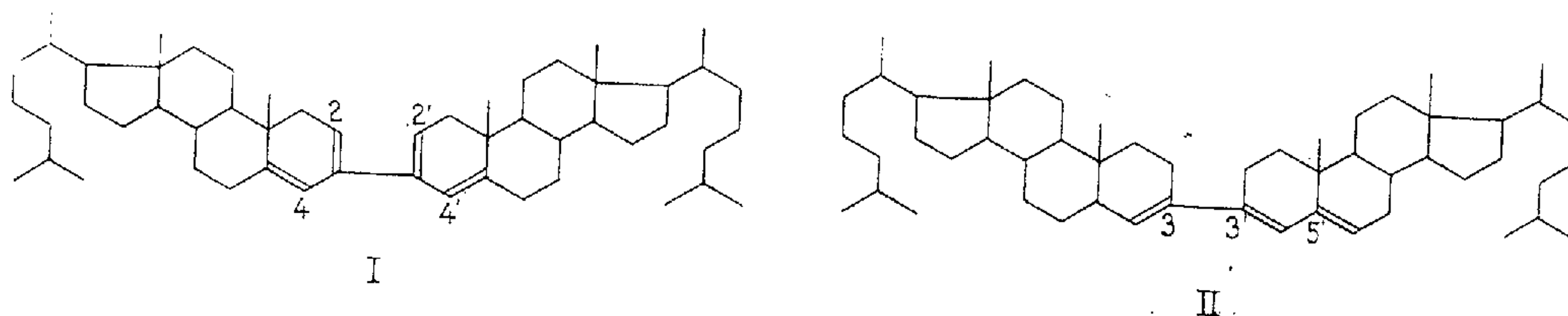
4° Il convient de souligner que le classement auquel nous conduisent ces déterminations est semblable à celui résultant des essais d'hydroréactivité opérés précédemment ([2]).

([2]) H. GUÉRIN et M. MOUTACH, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 278.

CHIMIE ORGANIQUE. — « *Structure de l'α-cholestérylène* ».
Note (*) de M. **Jean Chopin**, présentée par M. Marcel Delépine.

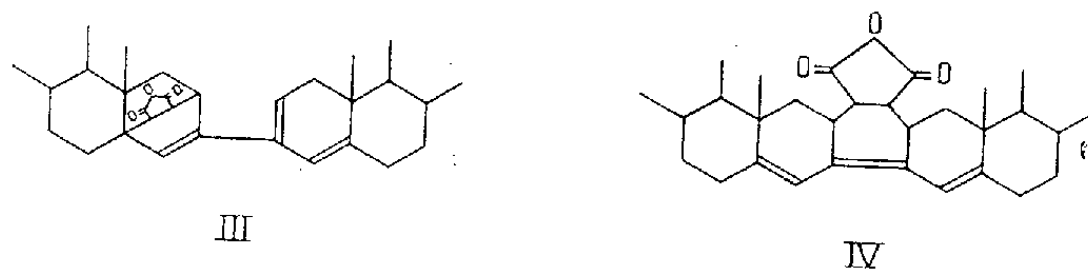
Dans une précédente communication ([1]), nous avons conclu à la structure (I) de l'α-cholestérylène, obtenu par Zwenger ([2]) par action de l'acide sulfurique à 80 % sur le cholestérol et par nous-même ([3]) dans la réaction de Salkowski du cholestérol. Cette conclusion était fondée d'une part sur nos résultats d'hydrogénation de l'α-cholestérylène ([4]), d'autre part sur les résultats d'ozonolyse et d'addition maléique obtenus par Owadès et Sobel ([5]). Toutefois, nous avions souligné ensuite ([6]) que cette formule (I) appelait certaines réserves, puisqu'elle ne rendait parfaitement compte, ni du coefficient d'absorption moléculaire anormalement élevé pour un système diénique 2.4, ni de la fixation de trois atomes d'oxygène seulement par oxydation perbenzoïque à basse température, ni des produits d'action de la N-bromosuccinimide.

En étudiant de façon plus approfondie l'un des produits d'addition de l'anhydride maléique sur l'α-cholestérylène, nous avons pu établir définitivement la structure de ce dernier comme celle du bicholestatriène-3.3'.5' (II).



I II

En effet, l'addition d'une molécule d'anhydride maléique sur le corps (I) peut se faire, soit sur l'un des systèmes diéniques 2.4 ou 2'.4', soit sur le système 2.2', en donnant naissance respectivement aux adducts (III) ou (IV).



III IV

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) J. Chopin, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 818.

([2]) *Ann.*, 66, 1848, p. 5.

([3]) R. Dulou, J. Chopin et Y. Raoul, *Bull. Soc. Chim.*, 18, (5), 1951, p. 616.

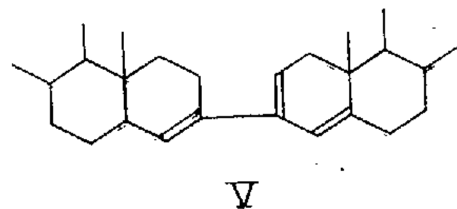
([4]) J. Chopin, R. Dulou et Y. Raoul, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 188.

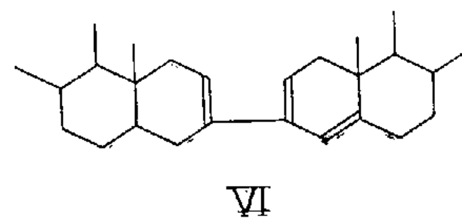
([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4223.

([6]) J. Chopin, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1954; *Ann. de Chim.*, 9, (12e série), 1954, p. 605.

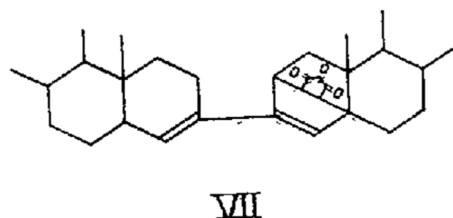
Dans les deux cas, le produit d'addition posséderait encore un système de doubles liaisons conjuguées et son spectre ultraviolet présenterait une forte absorption dans la région 270-280 mμ.

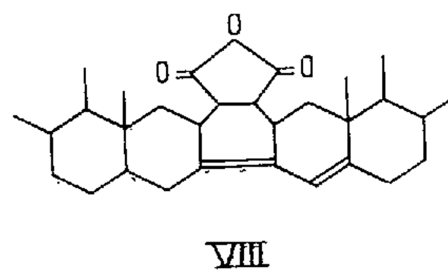
Or, le produit d'addition que nous avons obtenu *ne présente aucun maximum d'absorption au-dessus de* 220 mμ.


V


VI

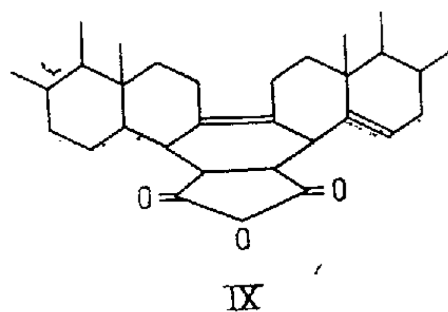
Il ne peut donc correspondre aux formules (III) ou (IV), ni même aux formules (VII) et (VIII) dérivant de l'addition maléique sur les corps (V) et (VI) qui pourraient représenter des formules possibles de l'α-cholestérylène, puisque les produits (VII) et (VIII) devraient présenter un maximum d'absorption dans le voisinage de 240 mμ en raison du système diénique hétéroannulaire qu'ils possèdent.


VII



VIII

Seule la formule (II) rend compte à la fois du spectre ultraviolet de l'α-cholestérylène et de l'absence d'absorption dans l'ultraviolet du produit d'addition maléique simple, puisque dans ce cas, il ne posséderait aucun système de doubles liaisons conjuguées (IX).



IX

La structure de notre produit d'addition maléique, qui se présente sous forme de longues aiguilles incolores, F(Kofler) = 208°, $[\alpha]_j^{18} + 75°$ (cyclohexane); analyse $C_{58}H_{90}O_3$, trouvé %, C 82,83; H 10,77; calculé %, C 83,42; H 10,86, est vérifiée par la décomposition par chauffage à 250° sous 0,05 mm de Hg qui redonne quantitativement l'α-cholestérylène de départ.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du p-menthène-Δ-1-(7) par l'intermédiaire de dérivés organo-siliciques.* Note (*) de MM. ÉMILE FRAINNET et RAYMOND CALAS, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les différents *p*-menthènes, le *p*-menthène-Δ-1-(7) paraît le plus mal connu. Son obtention a été signalée pour la première fois par M. A. Isskenderow ([1]). R. L. Webb et J. P. Bain ([2]) qui l'ont préparé ultérieurement à partir du nopinène par l'intermédiaire du nopol ou diméthyl-7-7 éthanol-4 bicyclo-1.7.5 hexène-Δ-3 mettent en doute la pureté du produit obtenu par Isskenderow dont les constantes physiques ont des valeurs anormales pour un tel carbure.

R. L. Webb et J. P. Bain obtiennent ce menthène au moyen des réactions suivantes : la fixation du formol sur le nopinène conduit au nopol; le nopol est isomérisé, par chauffage, en divers produits parmi lesquels on trouve le *p*-menthadiène-Δ-1.8 carbinol-7 qui est ensuite hydrogéné sélectivement en *p*-menthène-Δ-1 carbinol-7; enfin ce dernier, chauffé durant 80 h à 245-314°, donne du *p*-menthène-Δ-1-(7) brut (Rdt 44 %) à environ 90 % de pureté, d'où l'on extrait le carbure par distillation fractionnée.

Au cours de nos recherches sur les organo-siliciques, nous avons obtenu à l'état pur ce *p*-menthène à partir du nopinène avec un rendement élevé et suivant des opérations simples.

Le trichlorosilane s'additionne au nopinène en présence de peroxydes ou par irradiation au moyen d'une lampe à vapeur de mercure ([3]) et ([4]). On peut arriver, avec un rendement de 80 % par rapport au nopinène transformé, au produit de monofixation qui paraît correspondre à la structure (I). Celui-ci donne, à peu près quantitativement, le dérivé triméthylé (II) $[\alpha]^{18}_{5893}$ — 81°,7. En ajoutant à ce dernier un excès d'acide acétique, on observe, lentement à froid et beaucoup plus rapidement à chaud, une diminution progressive du pouvoir rotatoire, le composé (II) donnant naissance sensiblement à la quantité théorique d'un hydrocarbure qui a été identifié comme du *p*-menthène-Δ-1-(7), (III). (n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,819; $[\alpha]_{5780}$, $[\alpha]_{5461}$ 0; $C_{10}H_{18}$, trouvé %, C 86,96; H 13,11; calculé %, C 86,95; H 13,05).

L'ozonolyse de (III) nous a conduits en effet, avec un rendement d'environ 80 %, à une cétone dont la transformation quantitative en semicarba-

(*) Séance du 3 janvier 1955.

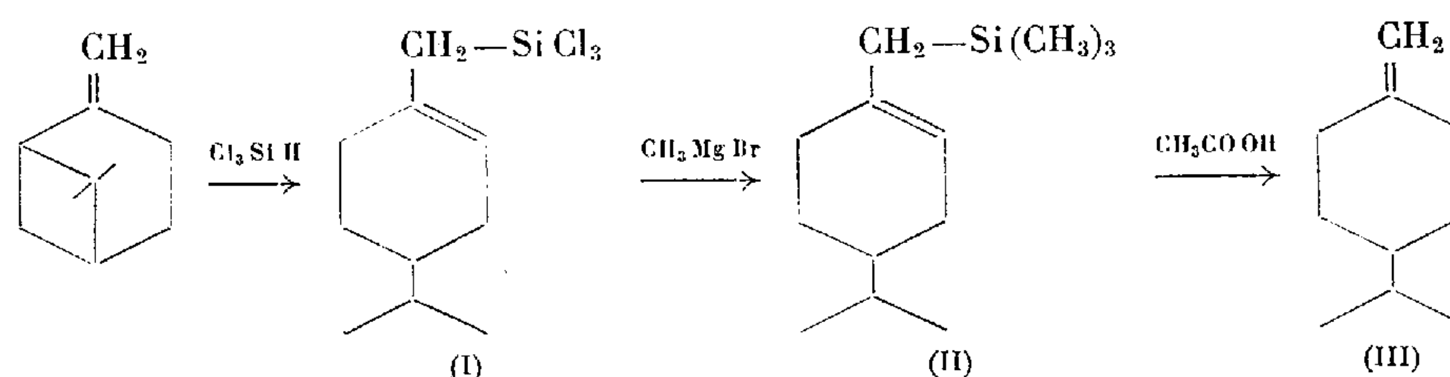
([1]) *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 7, 1937, p. 1435; *Chem. abst.*, 32, 1938, p. 126.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4279.

([3]) R. CALAS et E. FRAINNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 241.

([4]) E. FRAINNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 792.

zone (F 189°) et en dinitro-2.4 phénylhydrazone (F 119°) démontre qu'il s'agit de la *p*-isopropylcyclohexanone, ce qui vérifie la constitution de (III).

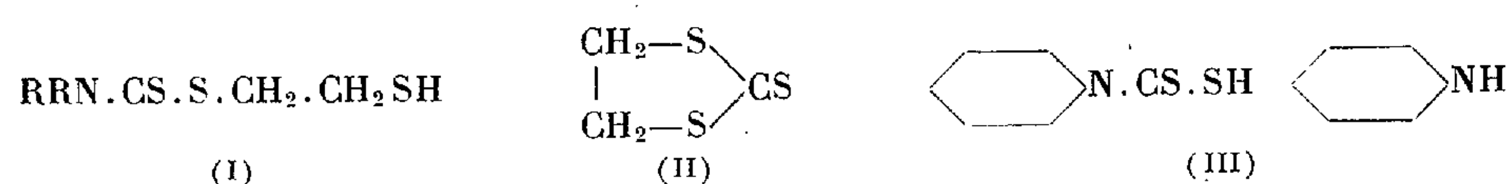


Le composé (III) paraît pur; notons en particulier que son spectre Raman ne fait apparaître qu'une seule raie correspondant à la double liaison (1648 cm^{-1}), la présence, que l'on pouvait envisager, de carvomenthène, devant se manifester par l'apparition d'une raie de fréquence beaucoup plus élevée (1674 cm^{-1}).

Cette préparation permet l'obtention facile du *p*-menthène-Δ-1-(7), très peu étudié jusqu'à ce jour, à partir duquel nous nous proposons d'effectuer différentes synthèses.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le bis-(pipéridinodithiocarboxylate) d'éthylène.* Note de MM. **Christian Warolin** et **Raymond Delaby**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la préparation des dithiocarbamates N-disubstitués de β-mercapto-éthyle (I), nous avons toujours isolé, à côté de ces thiols ([1]), des quantités variables mais faibles de substances F > 200°. Leur proportion croît en opérant en milieu très alcalin, par exemple en augmentant la quantité d'amine secondaire opposée au trithiocarbonate d'éthylène (II). Ainsi, avec la pipéridine, le corps F 231° a la composition $C_{14}H_{24}N_2S_4$.



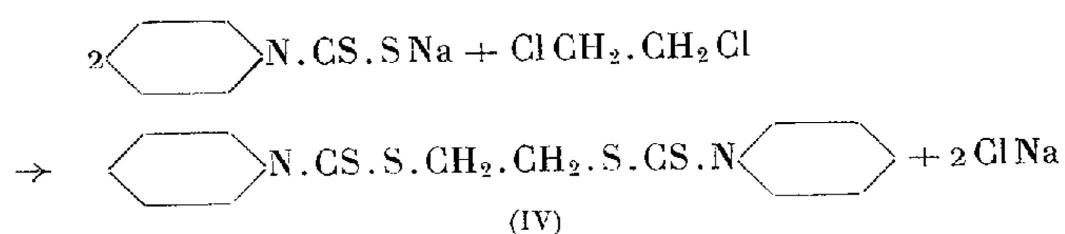
Depuis, Challenger et coll. ([2]) ont isolé d'un mélange porté à 100° de thiocarbonate (II) et de pipéridine en excès : du pipéridinodithiocarboxylate de pipéridinium (III) et une substance $C_{16}H_{28}N_2S_4$, F 212°.

La comparaison des substances à point de fusion élevé s'imposait. Il s'agit du même corps $C_{14}H_{24}N_2S_4$, F 231° au Bloc Maquenne : le *bis-(pipéridinodithio-*

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1671; 232, 1951, p. 1676; 237, 1953, p. 264.

(2) F. Challenger et coll., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 292-304.

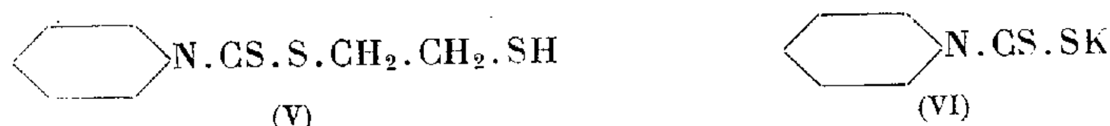
carboxylate) *d'éthylène* (IV), dont nous avons fait la synthèse en condensant le dichloréthane et le pipéridinodithiocarboxylate de sodium, en solution alcoolique à reflux :



Nous avons encore obtenu ce composé (IV) :

en mélangeant trithiocarbonate (II) et pipéridine en solution alcoolique HOK N, à froid et à l'abri de l'air;

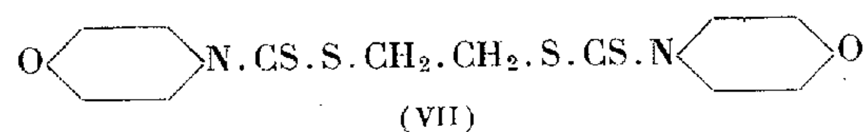
à partir du pipéridinodithiocarboxylate de β-mercaptoéthyle (V) :



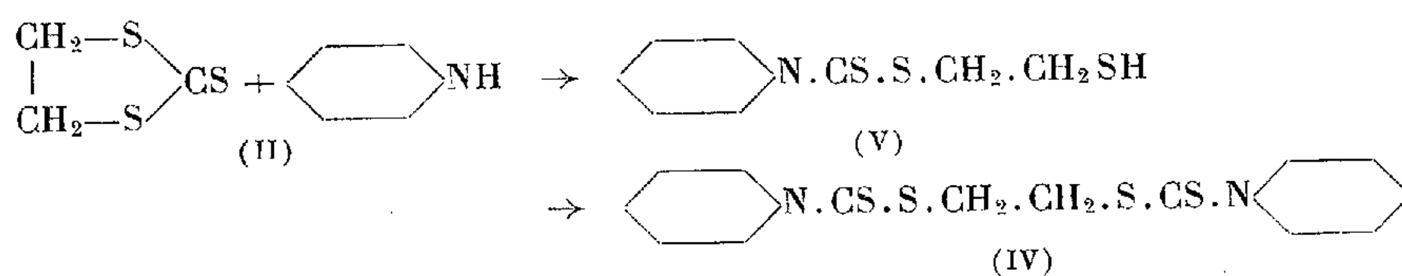
a. maintenu en solution alcoolique HOK N, en l'absence d'amine, à la température ambiante et à l'abri de l'air [il se forme en outre (VI)];

b. chauffé à reflux en solution benzénique en présence d'un excès de pipéridine.

Dans cette dernière expérience, si l'on substitue la morpholine à la pipéridine, il y a déplacement de l'amine dans le radical dithiocarbamique, et le corps obtenu F 229° est le *bis-(morpholinodithiocarboxylate*) d'éthylène (VII) :



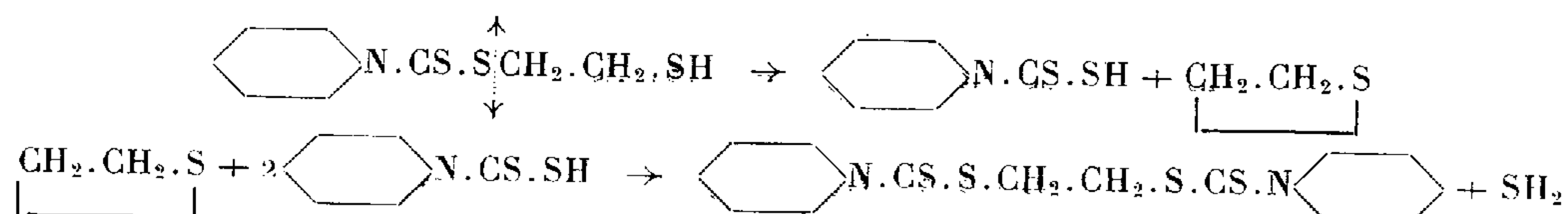
L'obtention du dithioester (IV) aussi bien à partir du thiol (V) que du trithiocarbonate (II) nous incite à penser que, dans ce second cas, le thiol (V) se forme transitoirement, puis subit l'hydrolyse alcaline ou l'aminolyse :



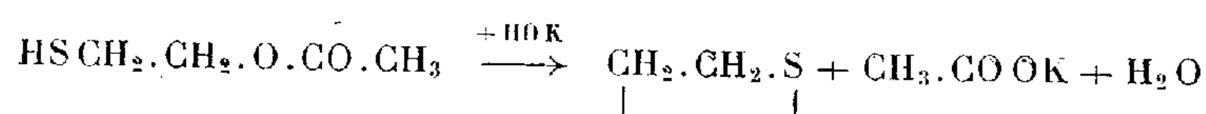
Dans le passage de (V) à (IV), l'ouverture de la liaison $-\overset{\|}{C}-S-$ semble exclue : elle donnerait de l'éthanedithiol $HSCH_2-CH_2SH$, et c'est en vain que ce corps a été condensé, soit avec CS_2 et la pipéridine, soit avec du pipéridinodithiocarboxylate de pipéridinium, pour aboutir au composé (IV).

En supposant plutôt la scission entre S et CH_2, il se formerait du sulfure

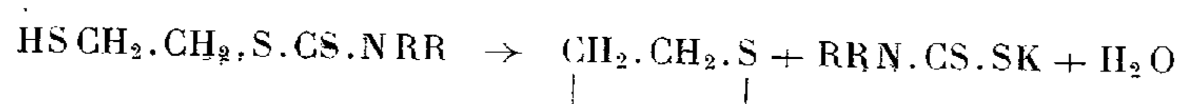
d'éthylène, et nous avons réussi au contraire les condensations précédentes en remplaçant l'éthane dithiol par le sulfure d'éthylène. Le mécanisme semble donc :



La décomposition du thiol (V) peut être rapprochée de la saponification des hydroxythiols acétylés ([3]) :



réaction analogue à

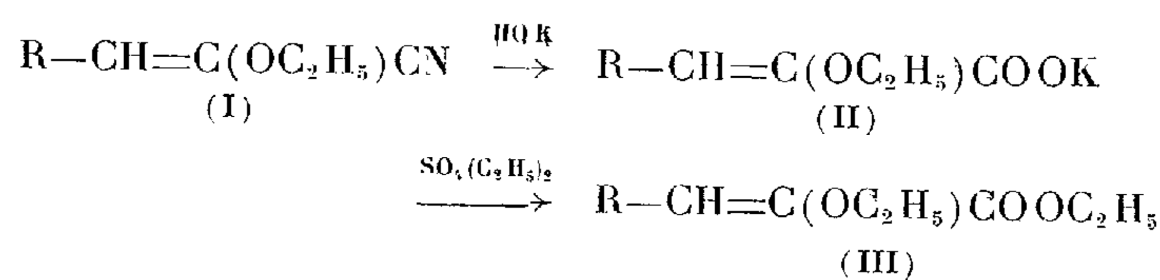


On peut donc considérer cette formation de sulfure d'éthylène comme une caractéristique des esters et thioesters β-mercaptoéthyliques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés.* Note de Mlle **Thérèse Cuvigny**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la préparation des acides α-éthyléniques α-alcoxylés et de leurs esters et celle des acides α-cétoniques, de leurs esters et des acétals de ces derniers.

1. *Préparation des esters α-éthyléniques α-alcoxylés.* — Les nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés (I) décrits précédemment ([4]) ont été transformés en esters (III), suivant :

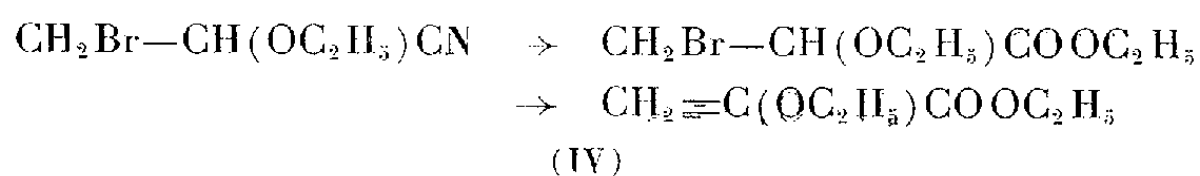


Avec $R = C_2H_5$ ou C_5H_{11} le rendement, à partir de (I), est d'environ 60 %. Si $R = H$, on isole, en même temps que l'ester éthylénique, l'acétal ester correspondant : $CH_3C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$. Par contre, l'ester éthylénique

([3]) J. S. Harding, L. W. C. Miles et L. N. Owen, *Chem. Ind.*, 1951, p. 886.

([4]) Th. Cuvigny et H. Normant, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 815.

est obtenu seul à partir du nitrile bromé α-alcoxylé (IV) par traitement à l'alcool chlorhydrique puis à la diéthylamine (Rdt 75 %).



$$CH_2Br-CH(OC_2H_5)CN \rightarrow CH_2Br-CH(OC_2H_5)COOC_2H_5 \rightarrow CH_2=C(OC_2H_5)COOC_2H_5 \quad \text{(IV)}$$

Les nitriles bromés $R-CHBr-CH(OC_2H_5)CN$ où $R=C_2H_5$ ou C_5H_{11} ne s'estérifient pas même à l'autoclave.

Esters éthyléniques (III) :

R.	$É_p$.	N_t.	D_t.	Trouvé %. C.	H.
*H	73°,5/17	1,4312/20°,5	0,997/20°,5	–	–
*C_2H_5	82° /14	1,4366/19°,5	0,948/19°,5	62,93	9,38
*C_5H_{11}	121° /14	1,4421/20°,5	0,926/20°,5	67,58	10,60

Le passage aux acétals esters (V) s'effectue en ajoutant aux esters précédents l'éthanol absolu renfermant HCl sec.



$$R-CH=C(OC_2H_5)COOC_2H_5 \rightarrow R-CH_2-C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5 \quad \text{(V)}$$

La réaction, aisée si $R=H$, (Rdt 79 %) devient difficile si $R=C_2H_5$ ou C_5H_{11}.

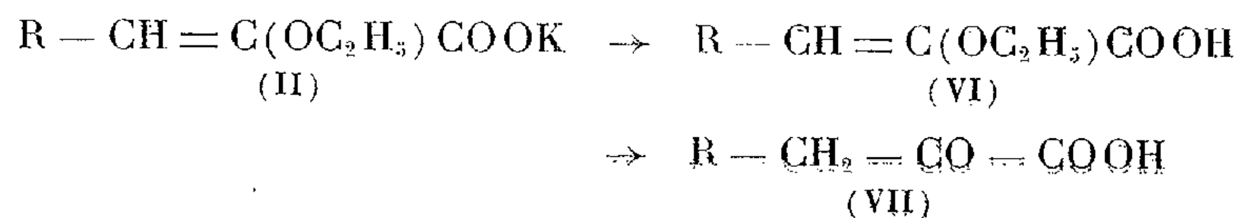
Acétals esters (V) :

R.	$É_p$.	N_t.	D_t.	Trouvé %. C.	H.
H	87°/18	1,4136/22	–	–	–
C_2H_5	96°/12	–	–	–	–
*C_5H_{11}	125°/12	1,4311/21	0,942/21	64,99	10,91

Dans le cas où $R=H$, l'ester (III) et l'acétal (IV) conduisent à la même 2.4-D. N. P. H : celle de l'ester pyruvique $CH_3COCOOC_2H_5$; F 155°, N % trouvé 18,94.

2. *Préparation des acides α cétoniques et de leurs dérivés.* — Ces acides et leurs esters ont été préparés antérieurement par des voies différentes ([2]), ([3]), ([4]).

Le traitement de (II) par HCl concentré libère l'acide (VI) ;



$$\underset{\text{(II)}}{R-CH=C(OC_2H_5)COOK} \rightarrow \underset{\text{(VI)}}{R-CH=C(OC_2H_5)COOH} \rightarrow \underset{\text{(VII)}}{R-CH_2-CO-COOH}$$

([2]) LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, p. 1149; BOUVEAULT-LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, p. 1142.

([3]) H. MOUREU, P. CHOVIN et L. PETIT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 988.

([4]) E. VOGEL et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 116.

Le rendement est voisin de 70 % si $R = C_2H_5$ ou C_5H_{11}, mais avec $R = H$, il y a formation d'acide pyruvique. L'élimination spontanée d'eau entre deux molécules de cet acide conduit quantativement à l'acide lactone

$$\underbrace{CO-CO-CH_2-C}_{O}(CH_3)COOH$$

caractérisé par sa phénylhydrazone F 197°,5, déjà connue.

Acides (VI) :

R.	$\acute{E}_p$.	D_t.	N_t.	Trouvé %. C.	H.
$^*C_2H_5$	118°/11,5	1,037/20	1,4533/20	58,83	8,75
$^*C_5H_{11}$	117°/0,5	0,968/23	1,4560/23	65,01	10,09

Traités par HCl N/10 à reflux ces acides sont hydrolysés en acides α-cétoniques (VII). Rdt 70 % à partir de (I).

Acides (VII) :

R.	$\acute{E}_p$.	D_t.	N_t.	F.
C_2H_5	73-74°/10,5	1,097/14	1,4283/14	–
C_5H_{11}	110°/11,5	0,992/19	1,4341/19	34°,5

Les esters α-cétoniques $R-CH_2-COCOOR'$ (VIII) bien que très facilement hydrolysables sont obtenus en faisant passer dans (II) additionné d'alcool R'OH, un courant d'HCl sec. Rdt 68-70 % à partir de (I).

Esters (VIII) :

R.	R'.	$\acute{E}_p$.	N_t.	D_t.	D. N. P. H. F.	N% trouvé.
C_2H_5	C_4H_9	93°,5/12,5	1,4230/24	0,954/24	92°	15,89
C_5H_{11}	C_2H_5	106-107° /11	1,4285/23	0,944/23	93°	15,32
C_5H_{11}	C_4H_9	132° /12	1,4331/21	0,931/21	86°	14,12

Les produits non décrits dans la littérature sont marqués d'un astérisque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la dl-cystine*. Note (*) de MM. **Évanguélos Baltazzi** et **Jefferson W. Davis**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nouvelle synthèse de la *dl*-cystine par les étapes suivantes : 2-phényl-4-éthoxyméthylène-5-oxazolone → 2-phényl-4-benzylthiométhylène-5-oxazolone → acide-α-benzoylamino-β-benzylthioacryliqne → [N-benzoyl-S-benzyl-*dl*-cystéine] → S-benzyl-*dl*-cystéine → *dl*-cystine.

Dans le but de préparer des peptides d'action comparable à celle de l'ocy-

(*) Séance du 3 janvier 1955.

tocine et contenant la cystéine nous avons été amenés à chercher une préparation commode de cet aminoacide. Nous avons donc envisagé, à cause de la facilité d'accès au corps de départ, la réduction de la 2-phényl-4-benzylthiométhylène-5-oxazolone dans le but d'obtenir la S-benzyl-*dl*-cystéine. On peut, à partir de cette dernière, préparer avec un rendement de 80 % la *dl*-cystine par la méthode de du Vigneaud et Woods [1]. Cependant, du fait de la présence de soufre dans la molécule ainsi que de la sensibilité de la S-benzyl-*dl*-cystéine aux alcalis nous avons écarté les méthodes de réduction catalytique ainsi que celles en milieu alcalin et nous avons choisi le phosphore rouge et l'acide iodhydrique [2].

2-Phényl-4-éthoxyméthylène-5-oxazolone [3]. — On peut purifier avantageusement ce corps par recristallisation dans un mélange de ligroïne et de toluène (3:1) en présence de noir végétal.

2-Phényl-4-benzylthiométhylène-5-oxazolone [4]. — Le mode opératoire suivant permet une nette amélioration du rendement de cette substance. 30,3 g d'éthoxyméthylèneoxazolone sont dissous à froid dans 50 cm^3 de pyridine anhydre; on ajoute un léger excès de benzylmercaptan, soit 18,5 cm^3. Le mélange réactionnel est saturé, à la température ambiante, de ligroïne. Bientôt la benzylthiométhylèneoxazolone cristallise. On agite périodiquement et on laisse à la température ambiante pendant 24 h, puis à 0° pendant 2 h. La première fraction de cristaux (27,7 g) est pure F 124°. On lave avec un peu de ligroïne afin d'éliminer l'excès de mercaptan et les eaux-mères sont évaporées par un courant d'air. Par trituration du résidu visqueux avec quelques gouttes d'acétate d'éthyle glacé, on isole encore 2,4 g d'oxazolone brute (Rdt 74 %). Purification de ce produit dans un mélange de toluène et d'éther de pétrole (É 100-130°) (1:1).

Si, avant sa recristallisation, la 2-phényl-4-benzylthiométhylène-5-oxazolone n'est pas complètement débarrassée du mercaptan, on obtient un sous-produit insoluble dans l'éther de pétrole F 156°; aiguilles prismatiques incolores (acide acétique). Pour $C_{24}H_{21}O_2S_2N$, calculé %, C 68,7; H 5,0; N 3,4; S 15,3; trouvé %, C 68,5; H 4,8; N 3,5; S 15,3. Insoluble dans les alcalis, ce corps correspond à la formule $C_6H_5CH_2SCH:C(NHCOC_6H_5)COSCH_2C_6H_5$ obtenue par mercaptolyse du noyau oxazolonique.

Acide α-benzoylamino-β-benzylthioacrylique. — L'hydrolyse alcaline de la benzylthiométhylèneoxazolone est plus satisfaisante que l'hydrolyse acide [5]. 10 g d'oxazolone sont mis en suspension dans 35 cm^3 d'éthanol et 35 cm^3 d'une

(1) *J. Biol. Chem.*, 131, 1939, p. 267; *cf.* ATKINSON, POPPELSDORF et WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 580.

(2) *Cf.* CARTER, *Org. Reactions*, 3, *p.* 218.

(3) *The Chemistry of Penicillin*, Princeton University Press, 1949, *p.* 803.

(4) *Ibid.*, p. 819.

(5) *Idem.*, p. 826.

solution normale aqueuse de soude. On chauffe à 60-65° sous agitation, jusqu'à dissolution complète, puis on laisse revenir à la température ambiante [6]. Après avoir traité à froid la solution hydroalcoolique avec du noir végétal on acidule avec de l'acide chlorhydrique normal; l'acide α-benzoylamino-β-benzylthioacrylique cristallise. Il est pratiquement pur et son point de fusion ne varie pas par recristallisation dans l'acide acétique. Aiguilles F 213° (Rdt quant.). Pour $C_{17}H_{15}O_3NS$, calculé %, C 65,1; H 4,8; N 4,5; S 10,2; trouvé %, C 65,1; H 4,9; N 4,5; S 10,2 (litt. F 205-206°; tablettes dans l'acide acétique).

Réduction. — 2,5 g d'acide acrylique, 1 g de phosphore rouge et 1 cm³ d'acide iodhydrique (d 1,7) sont chauffés au reflux pendant 1 h avec 18 cm³ d'acide acétique. Après refroidissement on sépare le phosphore par filtration et on le lave avec un peu d'acide acétique (2 × 1 cm³). Le filtrat est alors chauffé au reflux axec 15 cm³ d'acide bromhydrique fraîchement distillé (48 %) pendant 3 h 45 à 4 h. On chasse à siccité au bain-marie sous pression réduite et l'on reprend par 20 cm³ d'eau que l'on chasse à nouveau. Le résidu est alors traité avec 20 cm³ d'eau et extrait par l'éther (3 × 10 cm³). La couche aqueuse est décolorée par quelques cristaux d'hyposulfite de soude, agitée avec du noir végétal et l'éther dissous chassé par léger chauffage au bain-marie. On ajoute alors de l'ammoniaque (1:1) jusqu'à pH 7,5-8; la S-benzyl-*dl*-cystéine cristallise (0,85 g; 51 %). Paillettes brillantes (eau) $F_{déc}$ 216° (litt. F 214°). Pour $C_{10}H_{13}O_2NS$, calculé %, C 56,9; H 6,2; N 6,6; S 15,2; trouvé %, C 56,7; H 6,2; N 6,4; S 14,9. N-*p*-nitrobenzoate F 166° (méthanol dilué). Pour $C_{17}H_{16}O_5N_2S$, calculé %, N 7,8; S 8,9; trouvé, N 7,6; S 8,7.

Il est possible d'arrêter la réduction à un stade intermédiaire après 30-35 mn. Après avoir éliminé le phosphore et le mélange acide, repris le résidu par une solution de carbonate de soude et traité la solution aqueuse comme ci-dessus on obtient, en acidulant par l'acide chlorhydrique, la N-benzoyl-S-benzyl-*dl*-cystéine : F 138° restant inchangée par recristallisation. Tablettes prismatiques incolores (alcool à 50 %). Pour $C_{17}H_{17}O_3NS$, calculé %; C 64,8; H 5,4; N 4,5; S 10,2; trouvé %, C 65,0; H 5,2; N 4,3; S 10,3. Ce dérivé benzoylé pourrait se prêter au dédoublement en isomères optiques.

L'emploi de l'oxazolone à la place de l'acide-α-benzoylamino-β-benzylthioacrylique donne des résultats un peu moins satisfaisants.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence d'un accident tectonique au Jebel Khobboza (Confins algéro-marocains du Sud).* Note (*) de MM. **Renaud du Dresnay** et **Claude Pareyn**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Jebel Khobboza, situé au pied sud du Jebel Grouz, à 15 km au

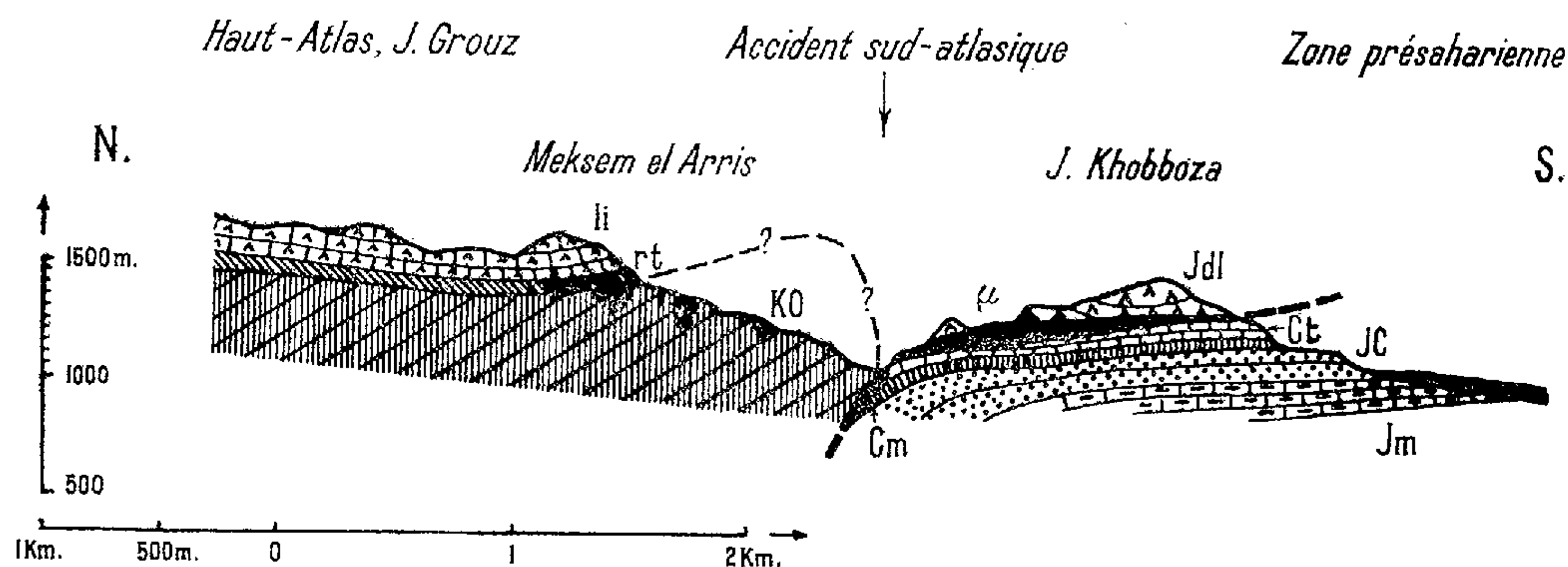
(6) La réaction est terminée quand une prise d'essai reste lipide par addition d'eau.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

Nord-Est de Ben-Zireg, est formé par une barre de calcaires cénomano-turoniens s'étendant sur une longueur de 20 km suivant la direction Sud-Ouest-Nord-Est, le long de la piste de Colomb-Béchar à Figuig, depuis Ben Zireg jusqu'à Meksem el Arris.

On y observe la succession habituelle des faciès crétacés : à la base, les grès rouges du Continental intercalaire, puis les marnes bariolées du Cénomanien, surmontées par la barre du Cénomano-Turonien, formée de calcaires francs, blanc-crème, de calcaires à silex, de dolomies claires en bancs bien lités; à la base de ce niveau, un horizon marneux blanc contient une faune variée avec, en particulier, *E.* cf. *olisiponensis* Sharpe, *Heterodiadema lybicum* Des., *Cidaris cenomanensis* Cott., *Hemiaster gabrielis* Per. et Gaut., faune déterminée par M[lle] L. Petitot. Cette série d'apparence tranquille culmine à 150 m au-dessus du reg, et plonge vers le Nord-Ouest avec un pendage maximum de 10°.

Mais dans la partie la plus orientale de cette ride, vers le Meksem el Arris, au-dessus de la barre turonienne, on observe des amoncellements de dolomies fauves d'une puissance de 75 à 100 m; ces dolomies paraissent concordantes avec les calcaires cénomano-turoniens sur le flanc sud de la ride, mais du côté nord, on remarque à leur base la présence d'argiles ocres et de quartzites primaires broyés.



Coupe passant par le Jebel Khobboza. — Ct, dalle calcaire cénomano-turonienne; Cm, marnes cénomaiennes; CJ, grès rouges du Continental intercalaire; Jm, jurassique moyen; JDL, dolomies jurassiques; li, calcaires et dolomies du Lias; rt, Trias; KO, quartzites cambro-ordoviciens; μ, argiles et primaire broyé.

L'observation de détail y montre des dolomies blanches à patine fauve, des calcaires roses à mouches de calcite; l'ensemble est azoïque et présente dans sa masse de nombreuses complications tectoniques telles que replis, bancs interrompus, pendage souvent confus ou indistinct.

Cette formation est différente de celle sur laquelle elle repose : elle ne présente pas le type de la barre cénomano-turonienne, et si elle en faisait partie, elle lui donnerait une épaisseur inconnue dans cette région; elle ne

peut davantage être attribuée au Sénonien, gréseux ou gypso-gréseux, ni à aucune autre des formations postérieures, toutes continentales, lagunaires ou lacustres.

La présence de lambeaux tectonisés à la base de cette formation, sa tectonique de détail, sa grande analogie de faciès avec les horizons liasiques classiques du Haut-Atlas oriental, obligent à admettre un léger chevauchement de la ride turonienne par une klippe de Lias dolomitique, complètement isolée, mesurant 4 km de long sur 0,8 de large, reposant sur des calcaires cénomano-turoniens tranquilles; la surface de contact, à peu près plane, présente un pendage maximum de 10° vers le Nord-Ouest; en certains points, elle semble voisine de l'horizontale.

Cette superposition anormale s'explique en partie si l'on observe que la branche majeure de l'accident sud-atlasique, passant par le Sud du Jebel Antar pour suivre la bordure du Jebel Grouz vers Figuig, longe au Nord la ride du Jebel Khobboza. Mais il est difficile de dire actuellement s'il s'agit d'un chevauchement au sens strict, ou d'un décoiffement ([1]) dû à la gravité; dans le premier cas, il faudrait rechercher la racine de cette klippe dans la cicatrice de l'accident sud-atlasique, la falaise liasique du Meksem el Arris n'étant pas décollée de son socle primaire. Dans le cas d'un décoiffement, ce lambeau, situé à une altitude très légèrement inférieure à celle de la falaise liasique avoisinante, proviendrait d'un anticlinal actuellement disparu et dont il ne resterait que le cœur de quartzites cambro-ordoviciens situés au Nord de l'accident sud-atlasique.

Cette dernière hypothèse, bien que non prouvée, paraît la plus rationnelle, et elle cadre avec certains phénomènes de la bordure Sud-Est du Jebel Antar : le lambeau le plus au Sud-Est, formé de calcaires à encrines viséens, semble y reposer en contact anormal sur des calcaires blancs du Cénomano-Turonien qui, par l'intermédiaire d'une série secondaire réduite, forment la couverture normale de la masse principale du Jebel Antar, également viséenne, ainsi que l'avaient déjà noté MM. P. Lauradoux et P. Deleau ([2]) et N. Menchikoff ([3]).

GÉOLOGIE. — *La tectonique de l'Himalaya de l'Arun et de la région de l'Éverest (Népal oriental).* Note (*) de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai décrit huit séries structurales superposées qui constituent l'Himalaya de l'Arun et la région de l'Éverest.

([1]) M. Lugeon, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 261-274.

([2]) *Bull. Cart. géol. Alg.*, Trav. collab., 2, 1933, p. 125-144, coupe n° 1.

([3]) *Minute inédite feuille géologique* au 1/200 000e, *Talzaza-Figuig, Arch. Serv. géol. Maroc*, Rabat, 1934-1940.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 102.

Je pense que les cinq premières sont autant d'unités tectoniques distinctes, poussées du Nord vers le Sud, et se chevauchant les unes les autres. Quant aux trois dernières, elles constituent maintenant une seule masse chevauchante, bord Sud de la série géologique tibétaine, dont l'histoire a été compliquée par la mise en place du granite tertiaire du Makalu.

Il paraît difficile, dans l'état actuel des recherches, d'établir une équivalence entre ces séries et celles qui ont été définies par A. Lombard dans la région de Solo-Kumbu ([2]); la série de l'Éverest et le granite du Makalu sont l'équivalent de la « dalle du Tibet »; la série du Barun paraît assimilable aux « nappes de Khumbu »; les séries de Tinjuré et de Légua seraient le prolongement des « nappaes de Katmandu »; on ne peut préciser davantage.

1. Il n'est pas possible de connaître l'importance du recouvrement de chacune des quatre premières unités sur celle qui la précède, en effet, les surfaces de contact anormal sont fortement redressées par des mouvements récents dont on a la preuve dans la région de Dharan Bazar : les terrains de la plaine du Gange se relèvent en bordure du premier chaînon himalayen, passant de 100 à 500 m d'altitude; quant aux terrasses de la Sardu Khola elles sont gauchies : la plus récente présente un pendage croissant de 5 à 12° en 4 km; la plus ancienne a près de 20° de pendage.

Par contre, le contact anormal de la série de Tinjuré sur celle de Légua est visible à flanc de coteau, à l'Est de la vallée de l'Arun, depuis le bassin de la Légua Khola, jusqu'au Nord du confluent de la Sangkhua Khola, c'est-à-dire du Sud au Nord sur une cinquantaine de kilomètres; de même, le contact anormal des gneiss du Barun sur la série de Tinjuré est visible, à l'Ouest de la vallée de l'Arun depuis la vallée de la Chhoyang Khola jusqu'au voisinage du Popti La, soit du Sud-Ouest au Nord-Est sur environ 40 km, et il se poursuit probablement dans la même direction au-delà de la frontière du Tibet.

L'existence de grands recouvrements ne fait donc pas de doute. Chaque unité est constituée par une série tabulaire de gneiss supportant sa propre couverture de micaschistes mais il n'apparaît ni élément tectoniquement profond, ni aucune trace d'une couverture non métamorphique.

2. L'ensemble ainsi constitué est accidenté transversalement par des plis de direction NNO-SSE, beaucoup plus accusés au Nord qu'au Sud. Le plus important est un transanticlinal suivi par la vallée de l'Arun. Il affecte les unités de Légua, Tinjuré et du Barun. Les pendages sur ses flancs atteignent 30 à 50° et sa flèche doit être de l'ordre de 10 000 m. Sa présence entraîne la formation des rentrants tectoniques qui démontrent l'importance des chevauchements.

D'autres accidents existent plus à l'Ouest : deux flexures à pendage

([2]) A. Lombard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 3, p. 321.

Ouest affectent la série du Barun à hauteur de Yanlé et de Cherchon et entraînent un décrochement de la direction de cette rivière. Un groupe d'anticlinaux existent dans la vallée de la Dudh Kosi et de la Loboudja Khola à l'Ouest de l'Éverest. De ce fait, l'Éverest, situé entre le trans-anticlinal de l'Arun et ceux de la Dudh Kosi apparaît en position trans-synclinale, ce que confirme la cote de la base de la série de l'Éverest : près de 7 000 m au Pic 38 à l'Est, moins de 5 000 m dans l'Imja Khola, au Sud du Lhotse, plus de 7 000 m au-dessus du Khumbu La à l'Ouest. L'ensemble des affleurements dessine des V emboîtés qui confirment cartographiquement ce fait. Il semble pourtant que les accidents transversaux soient beaucoup moins accentués dans la série de l'Éverest que dans celle du Barun, ce qui peut s'expliquer par l'indépendance tectonique des deux séries, ou par la présence entre elles du granite du Makalu.

La morphologie de cette partie de la chaîne montre un phénomène d'inversion de relief puisqu'un fond de synclinal culmine à près de 9 000 m à l'Éverest, tandis que, latéralement, un axe anticlinal ne dépasse guère 4 000 m dans la vallée de l'Arun. Ce fait prouve que la morphologie de l'Himalaya, très jeune par certains côtés, présente cependant des caractères évolués qui repoussent le début de sa formation dans un lointain passé géologique.

Quoiqu'il en soit, les plissements de direction Nord-Sud ont affecté l'édifice des nappes déjà constitué : ils leur sont donc postérieurs, et je ne pense pas qu'on puisse y voir les traces d'une orogénèse ancienne qui aurait affecté les gneiss du Barun antérieurement au Tertiaire (²).

Je ne puis encore préciser si la mise en place du granite du Makalu est antérieure ou postérieure à cette phase.

En résumé, la partie culminante de la chaîne géographique de l'Himalaya présente les caractères d'un simple écaillage bordier d'une chaîne géologique de proportions beaucoup plus vastes; on n'y trouve aucun des éléments qui pourraient en expliquer la structure : ceux-ci sont probablement enfouis en profondeur sous la masse épaisse et peu accidentée des plateaux du Tibet, dont le bord Sud, à peine relevé, constitue pourtant les plus hauts sommets du monde.

GÉOLOGIE. — *Essai de classification des gisements d'uranium et de thorium.* Note (*) de M. **Marcel Roubault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les gisements d'uranium et de thorium sont de types très variés : cristaux isolés d'uraninite, d'uranothorianite ou d'oxydes complexes avec terres rares dans des pegmatites, des granites, des gneiss ou des pyroxénites, filons de

(*) Séance du 3 janvier 1955.

pechblende où l'uranium est associé ou non à des minerais d'autres métaux (ex. : Ni, Co, Bi, Ag, Cu, etc.), produits d'oxydation et d'hydratation des filons de pechblende, transportés ou non, sédiments de nature variée dans lesquels les minerais sont, soit des éléments mêmes du sédiment (ex : placers à monazite thorifère), soit le résultat de remises en mouvement postérieures à la sédimentation (ex : grès à carnotite), ou dans lesquels le métal peut même apparaître à l'analyse sans être exprimé sous une forme minéralogique visible (cas de la plupart des phosphates ou des schistes bitumineux uranifères), etc.

Jusqu'à ces dernières années les auteurs qui en ont tenté une classification ont généralement considéré comme systématiquement primaires les gisements à uraninite, pechblende ou oxydes complexes, estimant que tous les autres gisements devaient être considérés à des titres divers comme secondaires. C'est en particulier ce que fait G. W. Bain ([1]), qui distingue : 1° des *gisements primaires* (pegmatites, filons de Haute Température, filons Mésothermaux). 2° des *gisements secondaires sédimentaires* (schistes bitumineux et phosphatés, gisements alluvionnaires, grès à carnotite). 3° des *gisements secondaires oxydés.*

Cette classification est imparfaite et peut conduire à des vues erronées, en séparant les gisements dits « primaires », des gisements dits « secondaires oxydés », génétiquement liés de façon étroite aux premiers dont ils ne représentent bien souvent qu'une transformation. En toute logique, un minerai ne peut être véritablement considéré comme primaire que s'il est contemporain de la genèse de la roche qui le contient. A ce titre, seuls des gisements tels que ceux de pegmatite, où des cristaux d'uraninite apparaissent soit isolés, soit en petits amas eux-mêmes isolés au milieu de cette roche, sont vraiment des gîtes primaires. Ceci est corroboré par les aspects texturaux si curieux que présente de façon quasi constante la pechblende filonienne; le seul fait que de nombreux auteurs considèrent les sphérolites de pechblende avec leurs fissures, d'ailleurs encore imparfaitement expliquées, comme résultat du dépôt d'un gel semble bien prouver que la pechblende filonienne résulte déjà elle-même d'un remaniement, profond sans doute, mais certain.

Récemment Donald L. Everhart ([2]) a proposé une classification, soit par roche « hôte » (Host Rock), soit par origine. Dans le premier cas, il est conduit à séparer les minerais en gisement dans les roches métamorphiques des minerais en gisement dans les roches ignées, ce qui est arbitraire, eu égard à l'état actuel des connaissances sur la genèse de ces roches; dans le second cas, il est conduit à attribuer une origine « magmatique » à certains minerais, ce qui est aujourd'hui contestable.

Compte tenu des observations faites sur les gisements français d'uranium et de thorium, je propose de classer ces gisements conformément au tableau

---

([1]) G. W. Bain, *Economic Geology*, 45, n° 4, juin-juillet 1950.

([2]) *Mining Engineering*, 6, n° 9, septembre 1954.

suivant, inspiré de la classification métallogénique de De Launay; sous la seule réserve que l'on n'attribue pas aux mots « inclusion » et « ségrégation » un sens autre que descriptif, cette classification paraît répondre de façon objective à la connaissance actuelle des gîtes ([3]).

I. Gisements ignés d'inclusion ou de ségrégation et leurs annexes éluvionnaires :

a. Gisements de roches acides :

— dans les pegmatites :

type à uraninite (Madagascar, U. R. S. S., Canada);
types à oxydescomplexes d'U. et de terres rares (Madagascar, U. R. S. S., Canada);

— dans les granites et gneiss :

type à uraninite (Gunnar, Saskatchevan Canada);
type à brannérite (Crockers's Well-Sud Austalie).

b. Gisements de pyroxénites et roches calciques :

type à uranothorianite (Sud de Madagascar);
type à davidite, avec passage à des amas filoniens (Mozambique).

II. Gisements filoniens « hydrothermaux » a pechblende et leurs manifestations secondaires locales ou immédiatement liées aux gisements filoniens :

a. Gisements filoniens à pechblende proprement dite ([4]) :

type à Ni, Co, Ag, Bi (Canada, Bohême, Forêt Noire);
type à Cu, Co, Ni, Au (Katanga);
type à sulfures de fer avec ou sans Pb, Zn, Cu, (Canada, Portugal, France);
annexes :
type à pechblende et fluorine (France; Vendée, Saône et Loire).

b. Gisements dérivés des précédents, filoniens ou non :

filons à quartz. parsonsite et autres minéraux oxydés (Auvergne);
gisements à autunite et chalcolite (Portugal, France, Canada, etc.);
dépôts dans des fractures, amas et circulations diverses.

III. Gisements dans lesquels l'uranium et le thorium sont en place dans un sédiment :

a. Gisements à minéraux exprimés :

alluvions et sables de plage (gisements sédimentaires s. str.) (Canada, U. S. A., U. R. S. S., Indes, Madagacar, etc.)
grès à carnotite ou tyuyamunite (Colorado, U. R. S. S.) et accessoirement dépôts lacustres à uranocircite (Madagascar).

b. Gisements à minéraux exprimés ou non (fixation de solutions ?) :

schistes bitumineux (Suède, U. S. A., U. R. S. S.);
phosphates de chaux (Floride, Maroc);
conglomérats type Rand (Afrique du Sud).

([3]) Les indications géographiques placées entre parenthèses correspondent à des gisements ou régions caractéristiques : elles ne sont pas limitatives.

([4]) J. Geffroy et J. A. Sarcia, les Pechblendes françaises (sous presse), Manuscrit communiqué par les auteurs.

GÉOLOGIE. — *Les gisements de Sidérolithique en place sur les terrains anciens du Massif Central français.* Note de M. **Roger Facon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La recherche systématique des argiles sidérolithiques sur les pentes méridionales du Massif Central conduit à un certain nombre de conclusions importantes.

La formation du Sidérolithique a été constatée entre Saint-Pardoux et Clergoux (Corrèze) dans la granulite. Les argiles vermillon et ocre forment des poches dans la granulite fraîche. Près de Lavastroux (Corrèze), un gisement comportait dans le sens horizontal des alternances d'argile sidérolithique rouge et de cristallin. L'argile comprend, dans l'un et l'autre cas, des grains de quartz corrodés. Un autre gisement montrait un lit d'argile sidérolithique plissoté au cœur de roches cristallines feuilletées : les plissotements de l'argile correspondant exactement au feuilletage du cristallin. Des faits de même ordre ont pu être observés près de La Roche Canillac (Corrèze), également dans la granulite.

A Haute-Fage, près d'Argentat (Corrèze), une coupe de 8 m de long sur 3 m de haut montre des poches remplies d'argile sidérolithique, dans une masse de micaschistes. L'argile comprend, elle aussi, de nombreux grains de quartz corrodés. Dans le détail, des filonnets d'ocre jaune correspondent exactement à la stratification apparente des micaschistes et semblent bien montrer la décomposition sur place, sans déplacement, des roches cristallines et leur remplacement, élément par élément, par de l'argile sidérolithique.

A Saint-Yrieix (Haute-Vienne), la tranchée de la route montre, à l'Ouest de la ville, le prolongement, dans les argiles carmin, de la structure feuilletée et micacée des gneiss. Les filonnets de quartz sont cassés mais encore en place. Les micas n'ont pas entièrement disparu dans le voisinage de la roche saine et forment des pointes très allongées à l'intérieur de l'argile.

Au Sud de Tulle, sur le plateau de Chastang (Corrèze), le granite à amphibole met en valeur un nouvel élément : la présence de rognons ferrugineux au voisinage de l'argile ocre à lits carmin du Sidérolithique. A Saint-Yrieix j'ai trouvé également un niveau ferrugineux.

De façon générale, la formation du Sidérolithique en place se rapproche beaucoup de la formation des argiles de décalcification dans les roches calcaires. La transformation des roches cristallines en argile sidérolithique ou kaolinique s'est faite selon les plans de schistosité et les diaclases avec des élargissements en poches. Selon la composition de la roche, la présence de l'argile ocre dans l'argile carmin, ou inversement de l'argile carmin

dans l'argile ocre, marque la schistosité du cristallin quand il s'agit de micaschistes ou souligne la structure quand il s'agit de gneiss ou de granulite. La décomposition s'opère le plus souvent dans des zones où il y a des contacts multiples et répétés entre des roches variées : gneiss et granulite, micaschistes et granulite, et elle semble particulièrement forte au voisinage des amphiboles ou des granites à amphiboles et des gîtes de minerai de fer.

Les micas sont toujours peu nombreux et disparaissent très vite aussitôt qu'on s'éloigne de la roche saine. Leur destruction, qu'il s'agisse de muscovite ou de biotite, est très complète à 1,50 m de la zone de départ et les paillettes étudiées sont, dans chaque cas, très fragiles, à la différence des paillettes rencontrées dans les coulées de solifluction quaternaires, par exemple.

Il y a ici un premier moyen de distinguer les terrains sidérolithiques des autres. Un second est fourni par la corrosion ou la patine des quartz. J'ai pu observer le contact du Sidérolithique avec le Lias et le Trias dans la région de Beaulieu-sur-Dordogne (feuille de Brive) : à l'Ouest de Sioniac, les argiles carmin à galets de quartz corrodés couverts d'une patine noire recouvrent une argile jaune brun à galets de quartz qui appartiennent au Lias moyen et qui sont absolument sains. Un peu plus à l'Ouest, les terrains triasiques sont très micacés avec des grains de quartz qui ne portent aucune trace de corrosion. Des recherches antérieures dans le Seuil du Poitou ou au contact des landes girondines dans la Double saintongeaise m'ont déjà permis de considérer que les formations sableuses à graviers de quartz mio-pliocènes sont également riches en micas et pauvres en galets de quartz patinés.

La présence de ce sidérolithique en place, et même parfois saisi au cours de sa transformation interrompue depuis le premier tiers du Tertiaire, indique l'existence, à cette époque, d'une surface extrêmement régulière, subhorizontale. Il ne peut évidemment s'agir que d'une surface d'érosion qui avait atteint un degré d'achèvement très avancé. Cette surface d'érosion ancienne a été détruite et le Sidérolithique, transporté au loin, mélangé aux argiles de décalcification qui couvraient les terrains sédimentaires calcaires du Bassin aquitain. Ce Sidérolithique de transport, le plus important par la superficie qu'il recouvre, était mis en place au Stampien. Il caractérise une surface d'érosion, plus récente, datable de la période oligo-miocène, qui recoupe les terrains anciens, les sédiments secondaires, le Sidérolithique de transport et les dépôts stampiens. Le rythme selon lequel les formations kaoliniques ont été étalées et mélangées aux argiles de décalcification nous échappe encore.

GÉOMORPHOLOGIE. — *L'origine des méandres fluviatiles.* Note de M. **Jean Tricart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'origine des méandres résulterait de l'entaille de formations présentant une certaine richesse en éléments dépassant la compétence de la rivière.

Les lois du développement des méandres sont bien connues depuis longtemps. Par contre, l'origine même des méandres est encore très discutée. On a évoqué l'analogie avec les phénomènes de flambement, l'influence des roches (roches à méandres), l'existence d'une charge proche de la charge-limite provoquant un abandon de matériel sur la rive convexe comme conséquence du sapement de la rive concave. Aucune de ces hypothèses n'est pleinement satisfaisante. Invoquer la nature des roches est reculer le problème et n'explique pas les nombreux méandres entaillés dans des formations alluviales. La charge-limite ne peut intervenir, car elle n'est généralement pas atteinte, que la rivière dessine ou non des méandres.

Des observations portant sur les méandres entre 8 et 62° de latitude Nord nous ont montré les faits suivants :

a. Les méandres apparaissent par trains et caractérisent de ce fait tel ou tel secteur d'une rivière. Parfois ce secteur est en pente plus forte que les secteurs voisins sans méandres. Tel est le cas sur la plupart des rivières de la partie orientale du Bassin de Paris, du Piémont bavarois. D'autres fois, ce sont au contraire les secteurs en pente plus faible qui comportent des méandres. Tel est notamment le cas en montagne.

b. Les méandres sont caractérisés à la fois par un déplacement horizontal et par un enfoncement vertical du cours d'eau. Les méandres fonctionnels apparaissent uniquement sur des rivières qui creusent. Ainsi, le Sénégal inférieur s'est mis à dessiner des méandres à la suite de la légère régression post-dunkerquienne. Les rivières de l'Est du Bassin de Paris, du Piémont bavarois, de la Plaine du Pô, entaillent des remblaiements fluvioglaciaires ou périglaciaires sous l'effet de facteurs climatiques. Celles de la Scandinavie, la Meuse et la Moselle dans l'Ardenne et le Massif schisteux rhénan s'enfoncent par antécédence dans des régions en cours de soulèvement au Quaternaire ou même à l'époque actuelle.

c. Les méandres ont une répartition climatique. En dehors des vasières littorales où ils appartiennent à la catégorie des estuaires, ils manquent sous les climats intertropicaux humides. En Afrique Occidentale, ils n'apparaissent que dans la zone sahélienne, sur le Baoulé moyen et sur le bas Sénégal. Ces rivières charrient des sables par suite de l'absence de latéritisation actuelle dans les secteurs considérés, tandis que, dans les régions soudaniennes et guinéennes plus humides, le lessivage plus poussé ne leur laisse déposer que des limons.

La comparaison entre le matériel abandonné sur les rives convexes et celui qui est entaillé dans les rives concaves montre un centile légèrement plus élevé pour le second. Cela indique que le sapement de la rive concave porte sur un matériel contenant quelques éléments trop grossiers pour

être emportés par la rivière et redéposés à quelques dizaines ou centaines de mètres en aval. Ces éléments, éboulés sur le fond du lit au pied de la rive convexe, sont laissés pour compte et se concentrent peu à peu, à la manière d'un pavage de déflation. Si leur concentration est suffisante, ils finissent par protéger efficacement le matériel sous-jacent plus fin et par bloquer le creusement vertical, tandis que le sapement latéral se poursuit. Les éléments proches de la compétence de la rivière sont entraînés, mais ne vont pas loin : il suffit d'un freinage léger du courant, soit par suite de la disposition du lit, soit par suite d'une décrue, pour provoquer leur abandon. Ce sont eux qui alimentent, pour une large part, les atterrissements de rives convexes. Les éléments suffisamment fins sont enfin transportés au loin ce qui permet la poursuite généralement du creusement. C'est donc la présence d'une certaine proportion d'éléments outrepassant la compétence qui, bloquant l'enfoncement vertical et non le sapement, permet la formation des méandres.

On comprend dès lors la dépendance des méandres vis-à-vis de la pente : si la pente est suffisamment forte, tous les matériaux provenant du sapement sont entraînés, rien ne paralyse le creusement vertical et les méandres ne se forment pas. Tel est le cas des rivières de montagne en pente forte. Sur les rivières en pente faible, dont le fond de vallée est occupé par des nappes alluviales grossières déposées dans d'autres conditions climatiques, la trop grande abondance d'éléments dépassant la compétence bloque trop vite l'enfoncement vertical et le cours d'eau s'étale à la surface d'un pavage trop rapidement réalisé. Ce n'est que dans les secteurs où la pente plus forte augmente la compétence que la proportion optima d'éléments trop grossiers pour être entraînés est réalisée. C'est pourquoi les trains de méandres apparaissent dans les secteurs en pente plus forte des rivières coulant sur des nappes périglaciaires ou fluvioglaciaires grossières de l'Est du Bassin de Paris ou des Piémonts alpins.

PÉTROGRAPHIE. — *De l'origine des dépôts calcaires.*
Note de M. **Wladimir D. Nesteroff**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les roches calcaires sont rarement des dépôts francs. S'il est souvent possible de dégager des éléments figurés, il est difficile, pour certains éléments de ces roches d'en indiquer le mode de dépôt. Cette Note préliminaire expose une méthode qui permet, dans beaucoup de cas, de préciser la nature biologique ou physico-chimique du dépôt.

Au siècle dernier, les auteurs anciens [1] découvrirent que les coquilles et spicules calcaires élaborés par des organismes vivants étaient formés

[1] Quekett, *Lectures on Histology*, 2, 1854, p. 123.

de CO_3Ca et de matière organique intimement liés. Depuis, de nombreux travaux ont précisé cette notion et conduit Ranson [2] à considérer un polypier comme de la *matière organique calcifiée.* Bien que toutes ces recherches soient l'œuvre de biologistes, très tôt des géologues adoptèrent ces idées. Delesse [3], puis H. C. Sorby [4], indiquèrent la place que prend la matière organique dans les calcaires d'origine biologique. Aucune conclusion d'ordre pratique n'en a cependant été tirée.

J'ai entrepris une étude systématique de la matière organique dans une série de roches calcaires de diverses origines. J'ai bénéficié d'une excellente méthode de mise en évidence de la matière organique incluse due à Tixier-Durivault [5]. Elle consiste à décalcifier l'échantillon dans un acide très dilué (chlorhydrique, acétique, etc.) en colorant au bleu Poirier. Après décalcification, les inclusions organiques apparaissent colorées en bleu. J'ai obtenu les résultats suivants :

Un échantillon de calcaire biologique de formation intracellulaire : spicule d'Éponge, d'Alcyonnaire, article d'Algues calcaires, etc., traité suivant cette méthode laisse subsister, après le départ du calcaire un *substratum organique.* Ce substratum conserve la forme de l'édifice primitif et se présente comme une masse gélatineuse facilement visible, car colorée par le bleu Poirier. Dans le cas de calcaires biologiques de formation externe à l'animal (coquille, test de Foraminifère, etc.), il subsiste également un substratum organique.

Le cas le plus délicat est celui des calcaires résultant de l'activité de microorganismes [6]. Il subsiste après décalcification une *trame organique.* Celle-ci a été presque toujours complètement ignorée, sauf de quelques bactériologistes comme A. Brussoff [7]. Cette trame possède les mêmes contours que la particule calcaire primitive, est bourrée de dépouilles de Bactéries, mais ne présente pas de structure nette. Tout semble enchevêtré, contrairement aux deux cas précédents qui étaient caractérisés par une structure organisée visible.

Cette trame organique est bien caractéristique des formations calcaires d'origine biologique. En effet, les calcaires de dépôt physique (stalactites, etc.) à la décalcification présentent bien des résidus organiques, toutefois ces résidus sont localisés sous forme d'inclusions dans les plans de clivage des cristaux. Ceux-ci, dans la masse, sont purs de toute matière

---

[2] *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1485.

[3] *Annales des Mines*, **18**, 1860, p. 151-323.

[4] *Quarterly Journal Geol.*, **35**, 1879, p. 56-95.

[5] *Ann. Inst. Océanogr.*, **20**, 1940, p. 311-379.

[6] J'ai travaillé sur des échantillons provenant d'élevages *in vitro* qui m'ont été communiqués par Mlle Lalou. *Voir* à ce sujet : C. Lalou, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 603 et 2329.

[7] *Bot. Inst. Tech. Hochsch. Aachen*, 1933, p. 170.

organique. Tous les phénomènes physico-chimiques, tels la recristallisation, métasomatose, etc., éliminent la matière organique des cristaux nouvellement formés.

Les calcaires de précipitation, obtenus par réactions chimiques *in vitro*, ne présentent aucune trace organique. La décalcification ne laisse rien subsister.

Nous sommes en présence de deux pôles. Un calcaire d'origine biologique est caractérisé par un substratum ou une trame organique. Un calcaire physico-chimique peut contenir des inclusions, mais ne présente pas de substratum. Les roches naturelles sont formées de proportions variables d'éléments qui oscillent entre ces deux pôles, avec souvent des cas douteux. Il faut une grande habitude et du bon matériel de comparaison pour débrouiller ces cas. La plupart des roches calcaires que nous rencontrons dans la nature sont formées de clastiques organiques, c'est-à-dire de débris calcaires à substratum organique. Toute évolution de ces roches aboutit à des calcaires cristallins purs, dont les cristaux ont éliminé la matière organique.

Comme nombre d'autres corps, le CO_3Ca cristallise aisément en prenant dans son réseau la matière organique. Aussi convient-il, après avoir isolé ce qu'on suppose être de la matière organique, d'en vérifier la nature. Cette vérification est très importante, car ce n'est qu'après s'être assuré d'être en présence d'un substratum ou d'une trame organique qu'on pourra conclure à l'origine biologique d'un calcaire. Il y a diverses méthodes pour effectuer cette vérification. La plus simple est le grillage; les plus sûres, le dosage d'azote ou la chromatographie quantitative des acides aminés.

J'ai donné deux applications de cette méthode, en examinant les craies coralliennes, puis les grès de plage ou *beachrocks* de la Mer Rouge [8]. Ces deux formations ont été attribuées à une activité organique.

PHYSIQUE DE LA HAUTE ATMOSPHÈRE. — *Marées lunaires dans la couche ionosphérique* F_2 *au-dessus de Dakar*. Note de M. **Francis Delobeau**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des marées lunaires importantes ont déjà été mises en évidence dans la couche F_2 en quelques points du Globe, notamment par A. G. Mc Nish et T. N. Gautier à Huancayo [1], O. Burkard à Washington [2], D. F. Martyn

---

(8) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 709 et 2548. Le *beachrock* nous montre un très bel exemple de cimentation avec intervention de microorganismes (trame organique bourrée de Bactéries).

(1) A. G. Mac Nish, *J. Geophys. Res.*, 54, 1949, p. 303.

(2) *J. Geophys. Res.*, 53, 1948, p. 273.

à Huancayo et Canberra [3] et B. W. Osborne à Singapour [4]. Nous avons effectué un travail analogue sur les mesures horaires de foF_2 et $h'F_2$ obtenues à Dakar (14°6 N et 17°3 W) pour une période de quatre ans allant du 1-1-50 au 31-12-53.

La méthode utilisée est celle de Chapman et Bartels [5] : les écarts des valeurs horaires à la médiane mensuelle ont été classés suivant l'heure lunaire. L'origine du jour lunaire comportant 25 heures a été prise au passage inférieur de la Lune au méridien de Dakar. Les valeurs qui correspondent à une même heure lunaire ont été ajoutées pour chaque mois et les résultats divisés par le nombre de mesures effectives. Les ondes lunaires mensuelles ont ensuite été additionnées pour en extraire l'onde moyenne des quatre années. Nous avons corrigé celle-ci de la variation à longue période qui subsistait et éliminé les valeurs de f_0F_2 qui correspondaient à des orages magnétiques (abaissement de f_0F_2 supérieur à 30 %).

On met ainsi en évidence tant pour f_0F_2 que pour $h'F_2$ une modulation importante de la Lune que nous avons soumise à l'analyse harmonique pour obtenir les quatres premières composantes. Nous avons également effectué une décomposition selon les trois saisons habituelles : solstice Nord (N), équinoxes (E) et solstice Sud (S). Le tableau ci-dessous donne l'amplitude maximum obtenue, les temps des maxima pour f_0F_2 et $h'F_2$ ainsi que la quantité $\delta N_m/\overline{N}_m$ en pour-cent dans le cas de la 2ᵉ harmonique où N_m est la valeur moyenne de la densité électronique maximum pour les périodes correspondantes.

Sauf pendant l'été local, la composante semi-diurne est prépondérante et d'amplitude supérieure à celle trouvée ailleurs, même en valeur relative ($\delta N_m/\overline{N}_m$) bien que N_m soit toujours plus élevée à Dakar. Pendant l'hiver l'effet de marée est particulièrement net et important avec une amplitude de $\pm$ 0,2 Mcs et $\pm$ 5 kms.

Mais $h'F_2$ caractérise mal la couche F_2. Cette valeur est toujours influencée de jour par le retard dû à la traversée de F_1 et par l'existence d'une stratification intermédiaire $F_{1,5}$ très fréquente l'été. Afin d'estimer l'effet de $F_{1,5}$ on a également calculé les marées lunaires en remplaçant $h'F_2$ par $h'F_{1,5}$ lorsque la stratification était présente sans obtenir de différences notables même l'été pour t_{max}. Par contre l'amplitude est légèrement plus faible pour chaque saison.

L'effet saisonnier reste cependant anormal puisque :

a. L'été l'onde semi-diurne est très faible, au profit d'une composante diurne importante et difficile à expliquer. Il est d'ailleurs remarquable que les ordres d'importance des harmoniques pour f_0F_2 et $h'F_2$ et pour une même saison soient semblables.

---

(3) *Procedings of Roy. Soc.*, **190**, 1947, p. 273; **194**, 1948, p. 429.
(4) *Nature*, **169**, 1952, p. 662.
(5) *Géomagnétisme*, t. II, Clarendon Press, 1940.

b. Si cet effet saisonnier est dans le même sens pour les temps des maxima à Dakar et Canberra aussi bien pour f_0F_2 que pour $h'F_2$, il est en sens inverse pour les amplitudes. On peut attribuer cette divergence aux conditions magnétiques et géomagnétiques très éloignées pour les deux stations. La région F_2 est très épaisse en été à Dakar, où le maximum de l'ionisation se produit aux équinoxes et non en hiver. Cette épaisseur illustrée par les stratifications intermédiaires déjà citées doit affaiblir l'effet de marée, même si leurs apparitions sont contrôlées par la Lune [4]. C'est le cas pour Dakar, où l'onde semi-diurne lunaire correspondant à ces apparitions durant la même période, est précisément en phase avec celle dégagée pour $h'F_2$. On obtient $t_{max} = 9$ h 4 [6]. Par contre une même analyse pour d'autres stations tropicales révèle des ondes de phases différentes. Ne possédant pas les analyses lunaires de f_0F_2 et $h'F_2$ pour ces stations, il n'est pas possible d'établir si ce synchronisme est général. On met cependant à nouveau en évidence des variations importantes de phase et d'amplitude pour un même phénomène lorsque les conditions magnétiques et géographiques sont différentes.

Analyse harmonique des ondes lunaires dans F_2 *à Dakar*
(période de novembre 1950 au 31 décembre 1953).

La phase de la composante semi-diurne est comparable à celle obtenue à Huancayo [3] pour $h'F_2$ mais en retard sur celle de Canberra. C'est l'inverse pour f_0F_2. Le temps du maximum relatif à $h'F_2$ précède toujours celui des fréquences sans qu'on puisse dire que les phases correspondantes soient en quadrature.

			$\delta f_0 F_2$.		$\delta h' F_2$.	
Saison.	Harmonique.	$\frac{\delta N_m}{N_m}$ (%).	Ampli (Mc/s).	t max (h).	Ampli (km).	t max (h).
N	1	0,63	0,095	00 1	4,60	11 6
	2		0,023	09 9	3,02	09 5
	3		0,005	06 5	1,28	07 5
	4		0,017	00 9	0,99	03 5
E	1	1,70	0,075	22 5	1,19	13 30
	2		0,081	10 6	3,86	08 3
	3		0,029	04 0	0,35	01 4
	4		0,016	01 2	1,09	03 4
S	1	4,52	0,031	21 2	0,67	15 6
	2		0,210	09 35	5,16	07 1
	3		0,047	03 2	1,22	07 4
	4		0,028	04 0	0,88	01 3
TOTAL DES 4 ANS	1	2,15	0,030	21 7	1,93	13 1
	2		0,094	09 8	3,89	08 2
	3		0,028	03 8	0,58	07 4
	4		0,092	04 8	1,39	01 3

[6] F. DELOBEAU (à paraître).

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution du point végétatif de* Drosera rotundifolia L. I. *Stade jeune*. Note (*) de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Roger Heim.

Au début du développement de *D. rotundifolia*, le point végétatif, très réduit, forme uniquement des feuilles. Fortement entamé par la surrection de chaque primordium, il se régénère, non à partir d'« initiales apicales » définies, mais à partir de quelques cellules transitoires entraînées à la base du primordium. Son organisation s'établit peu à peu tandis que s'édifient les feuilles successives.

Dans une précédente Note (1) nous avons montré que l'initiation de la première feuille épicotylée de *D. rotundifolia* ne laisse subsister que quelques cellules apicales. La surrection du primordium foliaire, très embrassant, absorbe près de la moitié de l'apex. Le premier soubassement foliaire s'accroît et la prolifération y réalise rapidement du procambium venu de l'hypocotyle. L'activité principale de l'apex se situe alors dans la jeune ébauche où progresse l'ascension acropète du procambium à partir du soubassement. Nous étudirons ailleurs la précocité et le comportement du procambium, ce qui expliquera en grande partie les processus apicaux que nous décrirons ici.

Pendant ce temps, le reste de l'apex se modifie peu à peu, s'élargissant par des divisions anticlines. Poussé par le dédoublement de la deuxième assise tunicale, il se soulève au-dessus de l'aisselle de la première ébauche. C'est là le début de la surrection du second primordium, mais ce renflement absorbe tout l'apex (*fig.* 1). Un peu plus tard, l'érection du primordium s'accuse sur le côté, et laisse apparaître l'ébauche nouvelle de l'apex.

Ainsi, lors de la surrection du deuxième primordium, le point végétatif est pour ainsi dire inexistant. Un nouveau se forme à partir de quelques cellules entraînées à la base du primordium, lors de sa surrection. L'assise épidermique se régénère par divisions anticlines, l'assise sous-épidermique également, mais en outre, quelques mitoses péryclines viennent encore grossir la troisième assise provisoire. Celle-ci forme un petit *méristème « intermédiaire »* (il n'y a pas de méristème médullaire individualisé) destiné à produire tout le reste de l'apex. Dans ce méristème intermédiaire, des divisions périclines accroissent un peu l'apex en hauteur. Accroché au deuxième soubassement foliaire, il se surélève donc, en se redressant, tandis que les divisions anticlines l'élargissent.

La troisième feuille est alors initiée, toujours par la deuxième assise et l'ascension acropète du procambium au sein du méristème intermédiaire la suit de près (*fig.* 2). La surrection du primordium entre les deux premières ébauches absorbe encore près de la moitié de l'apex. La quatrième feuille sera initiée dans la partie restante. Mais cette fois, lors de l'apparition du quatrième

(*) Séance du 11 décembre 1954.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 78.

primordium, le point végétatif, lié au troisième soubassement foliaire, est moins entamé entre le primordium et la dernière ébauche. Il pourra de cette façon contribuer *plus rapidement* à la formation du cinquième puis du sixième initiums par un mode de régénération semblable à celui décrit précédemment.

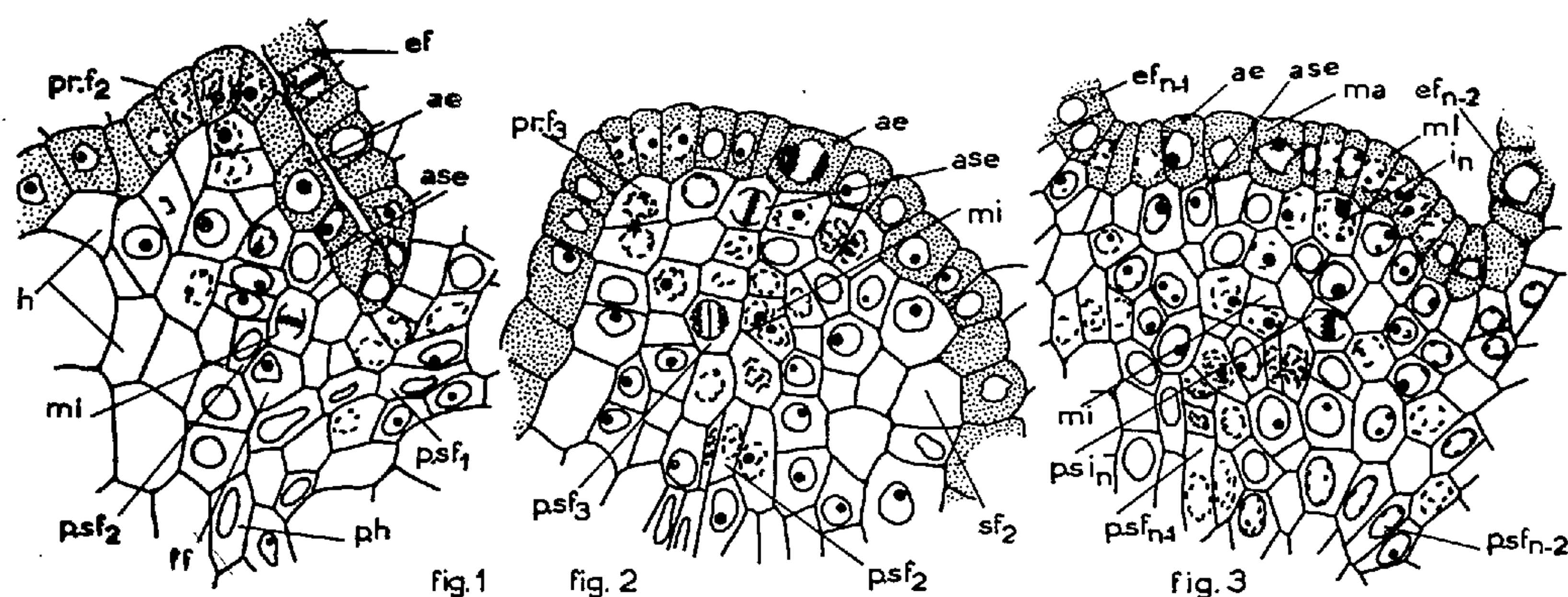


Fig. 1 : Le primordium 2 absorbe le point végétatif. Coupe axiale sagittale. — Fig. 2 : Régénération du point végétatif. Coupe axiale entre le primordium 3 et l'ébauche 2 passant par la base du primordium. — Fig. 3 : Stade 4 feuilles développées. Coupe axiale sagittale à l'ébauche $n-2$. L'initium n se voit sur la coupe suivante : *ae*, assise épidermique; *ase*, assise sous-épidermique; *f*, feuille; *i*, initium *pr*, primordium; *e*, ébauche; *s*, soubassement; *p*, procambium; *mi*, méristème intermédiaire; *ma*, méristème axial moins actif; *ml*, méristème latéral plus actif; *h* : hypocotyle; *ff*, fenêtre foliaire.

Ainsi commence à se régulariser le fonctionnement plastochronique. Les mitoses de régénération et d'initiation foliaire se localisent plus nettement *vers les bords de l'apex. Un méristème axial moins actif*, concrétisé par de gros tannins apicaux dans l'épiderme, ébauché dès le stade à deux feuilles développées, ira s'accentuant (*fig.* 3).

En conclusion, comme dans le bourgeonnement pétiolaire ([2]), le point végétatif de *D. rotundifolia* ne s'établit que progressivement. La genèse des feuilles n'en est pas entravée et la construction de l'apex complet ne fait que la rendre un peu plus rapide et prépare le passage à l'état floral.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le microdosage du fluor dans les végétaux.* Note de MM. **René Fabre**, **René Truhaut** et **Alphonse Rouquette**, transmise par M. Maurice Javillier.

Technique simple et spécifique comportant : *a.* incinération en présence de $OMg + CH_3CO_2Mg$ à 600°; *b.* séparation du fluor par distillation en milieu sulfurique à température constante (146°); *c.* titrage par une technique dérivée de celle de Willard et Winter. Résultats obtenus avec des céréales poussant dans des terrains de teneur variable en fluor. Intérêt pour la détermination des résidus de parasiticides.

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1753.

Le dosage du fluor dans les aliments présente une grande importance biologique. L'absorption journalière répétée de quelques milligrammes de fluorures provoque en effet des intoxications chroniques ou fluoroses, dont le type est le « darmous » des zones phosphatières d'Afrique du Nord. Au fluor tellurique peut s'ajouter celui provenant de l'emploi de dérivés fluorés comme parasiticides agricoles. D'où l'intérêt du contrôle analytique, en vue duquel nous avons établi une technique de microdosage spécifique, spécialement applicable aux Végétaux.

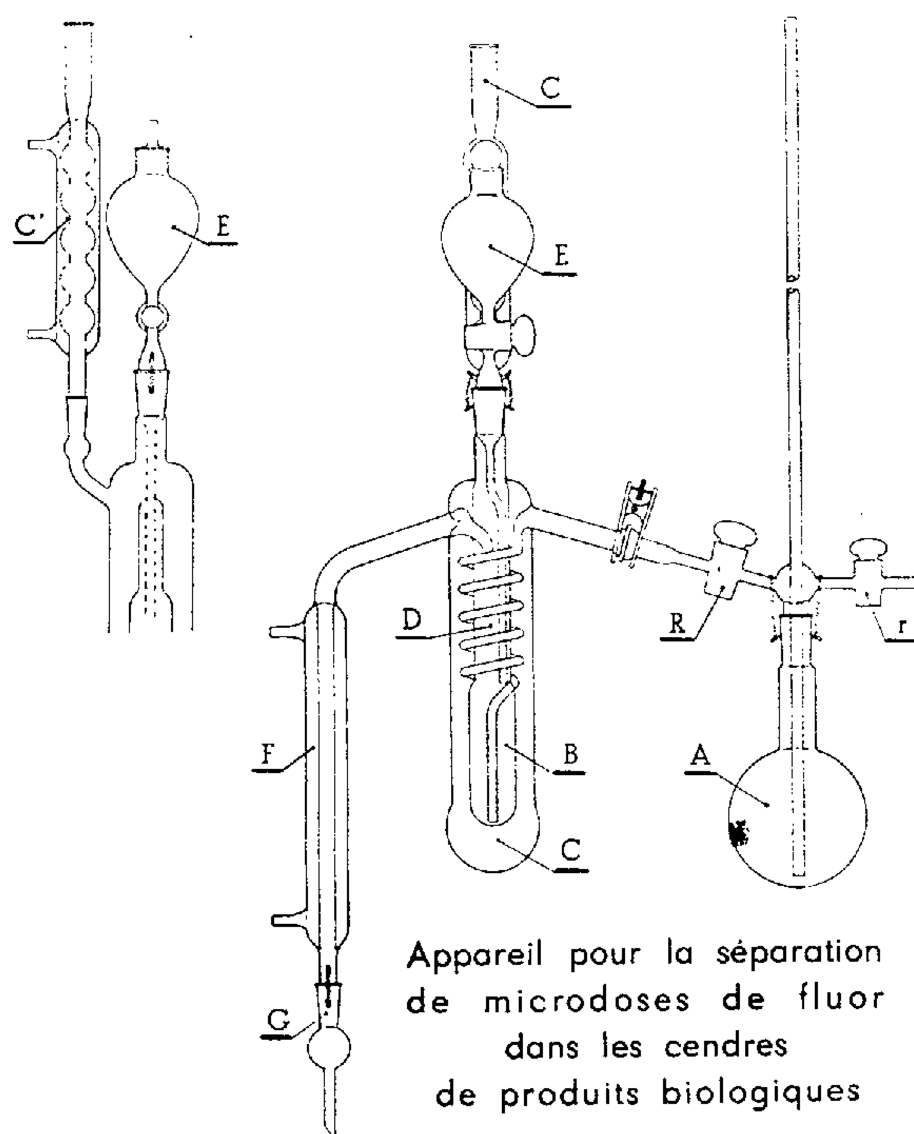
1. *Destruction de la matière organique.* — C'est la calcination en présence d'un mélange d'oxyde et d'acétate de magnésium, par ailleurs facile à obtenir pratiquement exempt de fluor, qui nous a donné les meilleurs résultats.

Une prise d'essai de 5 à 10 g du produit à examiner, préalablement dépoussiéré, puis haché finement au « mixer », est introduite dans une capsule de platine ou de nickel, de dimension convenable, additionnée de 10 cm³ de suspension aqueuse à 1/10 d'OMg, puis de 20 cm³ de solution à 1/10 d'acétate de magnésium. Le taux de fluor de ces deux corps est évalué dans un essai à blanc et déduit du résultat final. Le mélange alcalin obtenu est desséché à 100°, puis inciné avec précaution, par chauffage pendant une heure environ au four électrique sans dépasser 600°.

2. *Séparation du fluor.* — Cette séparation est nécessaire du fait que divers ions : SO_4^{--} et PO_4^{--} en particulier, gênent la réaction utilisée pour le dosage. Selon un principe classique, les cendres sont traitées par un acide fort, acide sulfurique ou perchlorique, en présence de silice ; l'acide hydrofluosilicique formé est hydrolysé à chaud en acide fluorhydrique qui est entraîné par un courant de vapeur d'eau surchauffée. La température doit être soigneusement réglée pour réaliser un entraînement total de cet acide tout en évitant celui de l'acide fort utilisé. La constance en est obtenue, dans l'appareil ci-après, par du tétrachloréthane à l'ébullition (146°).

On introduit dans le ballon B, 30 cm³ d'acide sulfurique à 50 % en poids, 0,50 g de laine de verre et 0,50 g de sulfate d'argent destiné à fixer ClH éventuellement présent. On porte à l'ébullition le tétrachloréthane de l'enveloppe C et l'on règle le courant de vapeur d'eau venant du ballon A, de façon à distiller, à une vitesse d'environ 5 cm³ par minute, 100 cm³ de distillat recueilli dans 3 cm³ de soude N/10 contenus dans une fiole jaugée. Après refroidissement de l'appareil ainsi lavé, la solution d'extraction des cendres par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/10, ainsi que les liquides de lavage de la capsule, sont introduits dans le ballon B par l'ampoule E. On effectue alors un entraînement par la vapeur d'eau surchauffée et l'on recueille 100 cm³ de distillat en opérant dans les mêmes conditions que précédemment. Ce liquide contient la totalité du fluor, ce dont on s'assure en poursuivant le chauffage afin d'obtenir un nouveau distillat de 100 cm³.

3. *Dosage volumétrique du fluor dans le distillat.* — Selon le principe de H. H. Willard et O. Winter, on fait agir une solution titrée de nitrate de thorium qui, lorsque tout le fluor est transformé en F_4Th, fait virer au rose l'alizarine-sulfonate de sodium. 50 cm³ de distillat préalablement neutralisés



Appareil pour la séparation de microdoses de fluor dans les cendres de produits biologiques

et additionnés de cet indicateur sont acidifiés par ClH N/10 jusqu'à virage au jaune. Le pH étant alors amené à 3,5 par addition de 2,5 cm³ d'une solution tampon récente au monochloracétate de sodium, on titre avec une solution M/5 000 de nitrate de thorium, en opérant comparativement avec des solutions de FNa M/5 000.

Dans ces conditions, on détermine avec une précision de quelques microgrammes pour la prise d'essai, le taux de fluor de l'échantillon. A titre d'exemples, voici quelques teneurs de céréales en fluor.

1° *Céréales récoltées en Seine-et-Oise*, sur un terrain ayant une teneur moyenne de 5,2 mg de fluor pour 100 g.

	Plante entière.	Caryopse.
Avoine..................	1,5 mg/100 g	
Blé.....................	1,8 »	0,41 mg/100 g
Orge....................	1,9 »	0,38 mg/100 g

2° *Céréales récoltées au Maroc*, dans des zones phosphatières à « darmous », ayant une teneur moyenne de 747 mg de fluor pour 100 g.

	Plante entière.	Caryopse.
Blé	24,9 mg/100 g	22,4 mg/100 g
Orge	10,4 »	15,7 »

En conclusion, la méthode proposée permet un dosage rapide et précis du fluor dans les végétaux, et les premiers résultats relatés font apparaître des variations profondes dans les céréales, en relation avec la nature du terrain. Les études poursuivies au Maroc par Charnot et ses collaborateurs trouvent ainsi une confirmation dont l'intérêt a souvent échappé.

AGRONOMIE. — *Au sujet des anomalies pigmentaires et morphologiques chez le* Vitis vinifera *L.* Note de M. **Pierre Marcel Durquéty**, présentée par M. René Souèges.

L'auteur donne les résultats de transmission sexuée de la mosaïque cotylédonaire observés dans les descendances issues de croisements intra-clonaux, intra et inter-variétaux.

Dans une première Note ([1]), nous avons rapporté les anomalies de l'appareil chlorophyllien et de la morphogenèse de la feuille et du sarment, chez certaines plantules de *Vitis vinifera*. Dans une deuxième Note ([2]), nous avons indiqué que la généralité des plantes-mères appartenant aux cépages-populations les plus cultivés dans la région du sud-ouest de la France, petit Verdau, Cot, Merlau rouge, donnent en autofécondation un pourcentage variable de plantules à cotylédons mosaïqués.

Des observations ultérieures nous ont montré que différentes plantes-mères du cépage Barroque greffées sur 420 A et autofécondées n'engendrent actuellement aucune plantule mosaïquée.

Dans la Note présente, nous donnons les résultats observés dans les descendances d'*une série de croisements intra-clonaux, intra et inter-variétaux* des cépages ci-dessus.

Appelons $\mathcal{A}_m^x$, $\mathcal{B}_m^x$, $\mathcal{C}_m^x$ les très nombreuses plantes-mères des cépages petit Verdau, Cot, Merlau rouge, qui donnent en autofécondation des plantules mosaïquées et $\mathcal{X}_0^y$ quelques plantes du cépage Barroque, qui n'en donnent aucune. Et soit $\mathcal{F}(\mathcal{A}_m^x)$, $\mathcal{F}(\mathcal{B}_m^x)$, $\mathcal{F}(\mathcal{C}_m^x)$ toutes les plantes provenant de $\mathcal{A}_m^x$, $\mathcal{B}_m^x$, $\mathcal{C}_m^x$ par multiplication végétative. Soit $\mathcal{F}(\mathcal{X}_0^y)$ les plantes provenant de $\mathcal{X}_0^y$.

Dans les croisements intra-clonaux du type $\mathcal{F}(\mathcal{A}_m^x) \times \mathcal{F}(\mathcal{A}_m^x)$ ou $\mathcal{A}_m^x \times \mathcal{F}(\mathcal{A}_m^x)$ et leurs croisements réciproques, nous avons toujours obtenu un nombre variable (3 à 35 %) de plantules à mosaïque cotylédonaire. Les autofécondations des plantes $\mathcal{F}(\mathcal{A}_m^x)$, $\mathcal{F}(\mathcal{B}_m^x)$, $\mathcal{F}(\mathcal{C}_m^x)$ donnent des résultats semblables.

([1]) P. M. Durquéty, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 593.

([2]) P. M. Durquéty, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 826.

Dans les croisements intra-variétaux $\mathcal{A}_m^x \times \mathcal{A}_m^x$, $\mathcal{B}_m^x \times \mathcal{B}_m^x$, $\mathcal{C}_m^x \times \mathcal{C}_m^x$ et leurs réciproques, toutes les descendances possèdent un pourcentage variable (6 à 31 %) de plantules mosaïquées. Aucune mosaïque, par contre, n'est apparue dans les quelques croisements effectués $\mathcal{D}_0^y \times \mathcal{D}_0^y$ et leurs réciproques.

Dans les croisements inter-variétaux $\mathcal{A}_m^x \times \mathcal{B}_m^x$, $\mathcal{A}_m^x \times \mathcal{C}_m^x$, $\mathcal{B}_m^x \times \mathcal{C}_m^x$ et leurs réciproques, nous obtenons dans toutes les descendances des plantules à mosaïque cotylédonaire. Le pourcentage de ces plantules varie de 5 à 38 %. Aucune mosaïque, par contre, n'est apparue dans les quelques croisements effectués $\mathcal{A}_m^x \times \mathcal{D}_0^y$, $\mathcal{B}_m^x \times \mathcal{D}_m^y$, $\mathcal{C}_m^x \times \mathcal{D}_0^y$ et leurs réciproques.

En conclusion, et dans l'état actuel de cette question :

— la multiplication végétative d'une plante conserve la propriété de cette plante de donner par semis des plantules mosaïquées ;

— la mosaïque cotylédonaire apparaît dans les descendances provenant d'autofécondation, comme dans celles issues de croisements intra-clonaux, intra et inter-variétaux à l'exception des croisements du type $\mathcal{A}_m^x \times \mathcal{D}_0^y$ et leurs réciproques. L'apparition de la mosaïque sur les cotylédons n'est pas due à la consanguinité résultant de l'autofécondation forcée.

PHYSIOLOGIE. — *Conceptions nouvelles du besoin en calcium dans ses rapports avec l'équilibre fonctionnel.* Note (*) de Mme **Lucie Randoin**, MM. **Pierre Le Gallic** et **Paul Fournier**, transmise par M. Robert Courrier.

Pour un régime pauvre en protides, la quantité de calcium retenue par le Rat est proportionnelle à la quantité de nourriture ingérée. L'utilisation du calcium semble donc dépendre strictement de l'utilisation des principes énergétiques de la ration. L'existence d'un tel équilibre fonctionnel permet d'interpréter le besoin calcique dans un sens nouveau et simple.

Dès 1923, L. Randoin et H. Simonnet montraient que l'utilisation des glucides dépend de la quantité de vitamine B présente dans la ration (1), et, sur de tels faits expérimentaux, ils ont fondé leur *théorie de l'équilibre alimentaire, facteur d'équilibre fonctionnel* (2). Cette théorie a trouvé des appuis dans les résultats des travaux de L. Randoin et P. Le Gallic (3).

Récemment, P. Fournier a développé une théorie selon laquelle la fixation de Ca est subordonnée au métabolisme de l'os (4). Le concours de ces deux théories conduit à rechercher s'il n'existe par une relation étroite entre les principes énergétiques et le Ca de la ration.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) *Bull. Soc. Sc. Hyg. Alim.*, **11**, 1923, p. 596 et **12**, 1924, p. 86.

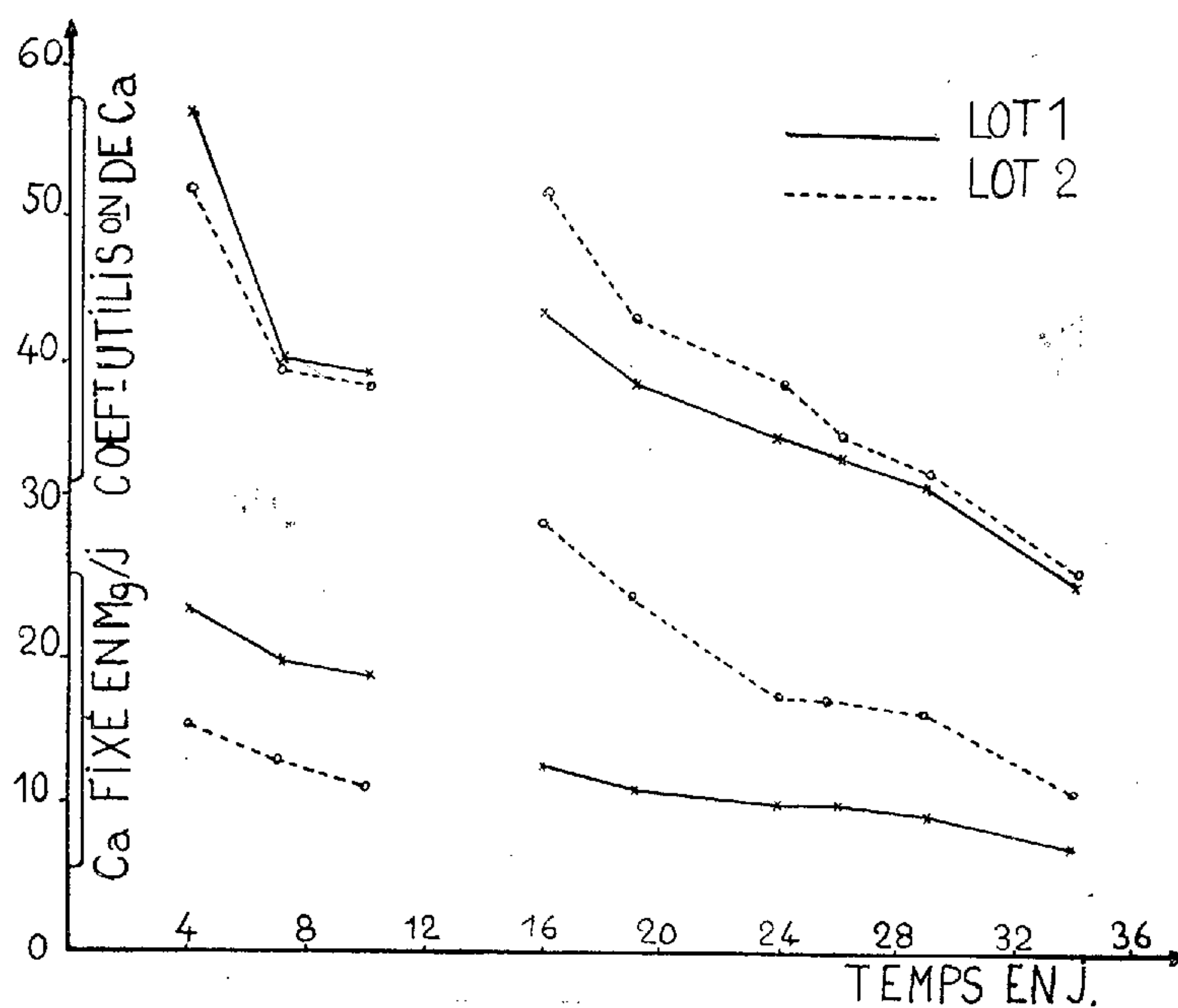
(2) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 963; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **6**, 1924, p. 601.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 635.

(4) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 270.

Seize rats albinos d'environ 60 g sont répartis en deux lots égaux. Afin qu'ils varient peu de poids, ils reçoivent un régime peu protidique de composition centésimale suivante : amidon, 81,5; huile d'arachide, 8; caséine, 4; levure de bière sèche, 3; mélange salin, 3 (5); O_2Ti, 0,5. L'expérience comporte deux périodes. Dans la première, d'une durée de 10 jours, les rats du lot 1 recevant le régime à volonté en ingèrent environ 8 g par jour. Ceux du lot 2 n'en ingèrent que 5 g. Puis pendant 2 jours les animaux sont mis au régime d'élevage (6). Dans la deuxième période, on inverse les lots; les rats du lot 1 sont limités à 5 g de régime par jour, ceux du lot 2 mangent à volonté. Dès le troisième jour d'expérience, les fèces et les urines de chaque rat sont recueillies séparément par tranches de 2 jours consécutifs. Le dosage de Ca et de O_2Ti dans le même échantillon de fèces permet de calculer le coefficient d'absorption du Ca (7). La valeur journalière de l'excrétion calcique urinaire intervient dans le calcul de la quantité de Ca retenu et dans celui du coefficient d'utilisation (C. U.), rapport du poids de Ca retenu au poids de Ca ingéré.

Les résultats obtenus font l'objet d'un graphique où sont indiqués, selon les lots et en fonction du temps de l'expérience, en bas, les poids journaliers moyens de Ca fixé, en haut, les C. U. moyens du Ca.



Pour chacune des deux périodes, on distingue deux phases, l'une initiale, où les C.U. sont différents, suivie d'une phase stationnaire pendant laquelle

(5) P. Fournier, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 509.
(6) L. Randoin et J. Causeret, *Bull. Soc. Sc. Hyg. Alim.*, 35, 1947, p. 14.
(7) P. Fournier, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1343.

les coefficients sont semblables dans les deux lots. Dans les phases initiales, les rats qui mangent le plus présentent le C.U. le plus élevé. Cette constatation indique déjà que le besoin de Ca ne saurait être considéré comme une entité fixe. On aurait pu croire que les rats qui, — du fait qu'ils mangent moins —, ingèrent moins de Ca, compenseraient ce désavantage en utilisant une plus forte proportion de Ca. C'est le contraire qui se produit. En phase stationnaire, les C.U. sont les mêmes. Cette égalisation s'établit après une phase dont la durée varie selon l'état initial des animaux : 6 jours dans la première période où, au départ, les lots sont comparables; 12 jours dans la deuxième où, au début de cette période, les rats sont dissemblables, du fait des conditions nutritionnelles différentes qui leur sont faites dans la première période. Dans les deux cas, à partir du moment où les rats sont en équilibre fonctionnel avec leur régime, la quantité de Ca fixé est proportionnelle au poids de nourriture ingérée. Ainsi à la fin de la première période les rats du lot 1 ingèrent 48,8 mg de Ca par jour, dont ils fixent 19,4 mg, soit une utilisation de 39,7 %. Cependant, les rats du lot 2 qui reçoivent 30 mg, dont ils retiennent 11,8 mg, utilisent 39,3 % du Ca.

Il existe entre les principes énergétiques et le Ca un équilibre fonctionnel précis, l'utilisation d'un certain poids des uns entraînant la fixation d'une quantité proportionnelle de l'autre. Il reste à déterminer dans quelle mesure le niveau de cet équilibre varie en fonction de la nature et de la proportion des principes énergétiques du régime.

La possibilité de raccorder le métabolisme calcique au métabolisme des substances énergétiques conduit à une conception neuve et simple des besoins de l'organisme en Ca.

PHYSIOLOGIE. — *La dessiccation, comme procédé permettant la mesure en vraie grandeur des phénomènes électriques du nerf.* Note de M. **Rémi Saumont**, présentée par M. Léon Binet.

Les potentiels de repos et d'action de la fibre nerveuse n'ont pu jusqu'ici être exactement mesurés que sur des fibres géantes de Céphalopodes lesquelles permettent l'emploi d'une microélectrode axiale. L'auteur décrit un procédé simple et rapide applicable aux nerfs isolés de Vertébrés. Il consiste en la dessiccation d'un court segment du nerf situé entre les électrodes réceptrices.

On sait que les phénomènes électriques dont la fibre nerveuse est le siège trouvent leur origine dans la polarisation électrique de la surface de la fibre. Cette polarisation électrique permanente donne naissance à la différence de potentiel connue sous le nom de potentiel de repos ou de démarcation. L'influx nerveux s'accompagne d'une dépolarisation temporaire de la surface de la fibre qui se traduit par la baisse transitoire du potentiel de démarcation. Cette variation du potentiel de démar-

cation, contemporaine de l'activité nerveuse est dénommée potentiel d'action. La mesure, en valeur absolue, du potentiel de repos et du potentiel d'action est un problème essentiel de l'électrophysiologie. Il n'est résolu que d'une manière approximative lorsqu'il s'agit des faisceaux nerveux des Vertébrés, formés de nombreuses fibres de très petit diamètre. La petitesse de celui-ci exclut évidemment l'usage d'électrodes intracellulaires. Le procédé habituellement utilisé consiste à dépolariser l'ensemble des fibres du nerf sous une des électrodes de mesure, au moyen, par exemple, d'un anesthésique ou d'une solution riche en ions potassium. Dans ces conditions, le sciatique de Grenouille présente un potentiel de démarcation qui ne dépasse guère 30 mV. La variation de potentiel correspondant à l'activité, ou potentiel d'action, n'excède jamais cette dernière valeur. Quant aux nerfs isolés de Mammifères, ils donnent des chiffres encore plus petits, malgré toutes les précautions prises pour les conserver dans des conditions physiologiques [1] : par exemple, nerf accessoire du saphène (Lapin) 4 mV, sciatique 14 mV. Ces chiffres sont, sans aucun doute, inférieurs aux chiffres réels; en effet, les fibres géantes des Céphalopodes, qui se prêtent à l'emploi de microélectrodes axiales, accusent un potentiel de repos de 70 à 80 mV. La propagation de l'influx le long de ces fibres, non seulement abolit cette différence de potentiel, mais lui confère pendant un temps très court une valeur de 20 à 40 mV, de signe opposé.

Une observation fortuite nous a montré qu'un léger dessèchement accidentel d'un sciatique de Grenouille entre les électrodes réceptrices, accroissait le potentiel de démarcation observé. Nous avons étudié ce phénomène : Le nerf est disposé, à la façon habituelle, sur deux paires d'électrodes, les unes stimulantes, les autres réceptrices. Ces dernières sont reliées à un amplificateur électrométrique actionnant un oscillographe cathodique calibré. Les électrodes réceptrices sont du type agar-calomel. La région du nerf en contact avec l'électrode distale est baignée par une solution dépolarisante de chlorure de potassium. Les portions du nerf en contact avec les diverses électrodes sont soigneusement protégées contre toute dessiccation. Un segment de nerf d'environ 2 cm, situé entre les deux électrodes réceptrices, est laissé à l'air libre; il se dessèche progressivement. En même temps, et d'une manière régulière, le potentiel de démarcation s'élève et finit par atteindre la valeur observée sur les fibres de Céphalopodes étudiées au moyen de microélectrodes. Le potentiel d'action présente, comme pour ces dernières fibres, une phase de signe inverse s'élevant à 20 ou 30 mV (*fig.* 1).

---

(1) R. Saumont, P. Laget et R. Gaillard, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 596 et 1880; *J. Physiol.*, 46, 1954, p. 514.

Les nerfs de Mammifères, soumis au même traitement, présentent le même phénomène. La figure 2 montre l'évolution comparée du potentiel de repos de deux nerfs de Lapin soumis au dessèchement et des mêmes

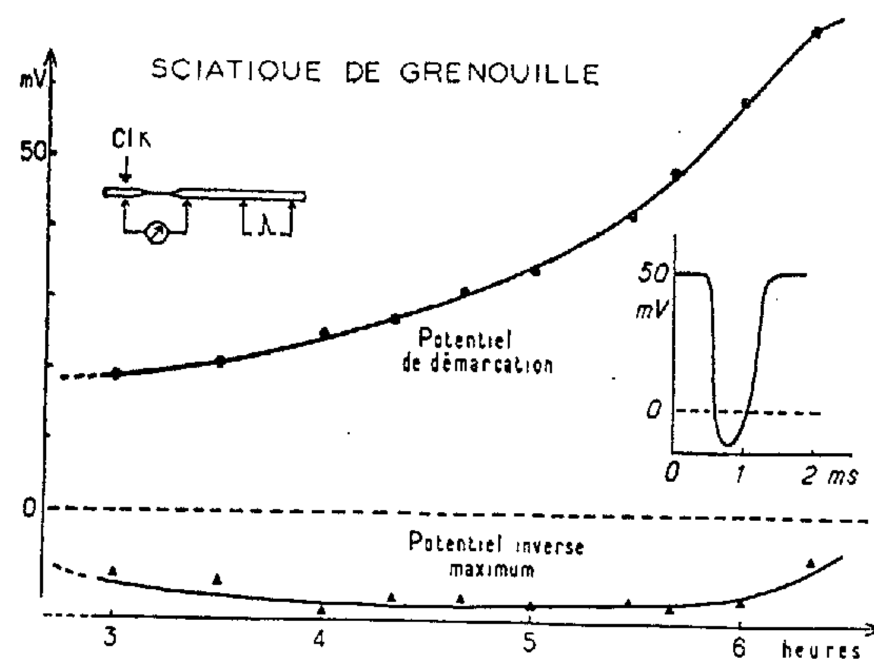


Fig. 1.

nerfs non desséchés (courbes en pointillé). Même lorsque le segment de nerf a été soumis à une dessiccation complète, telle que son aspect devient celui d'un fil de corne, les valeurs observées sont identiques.

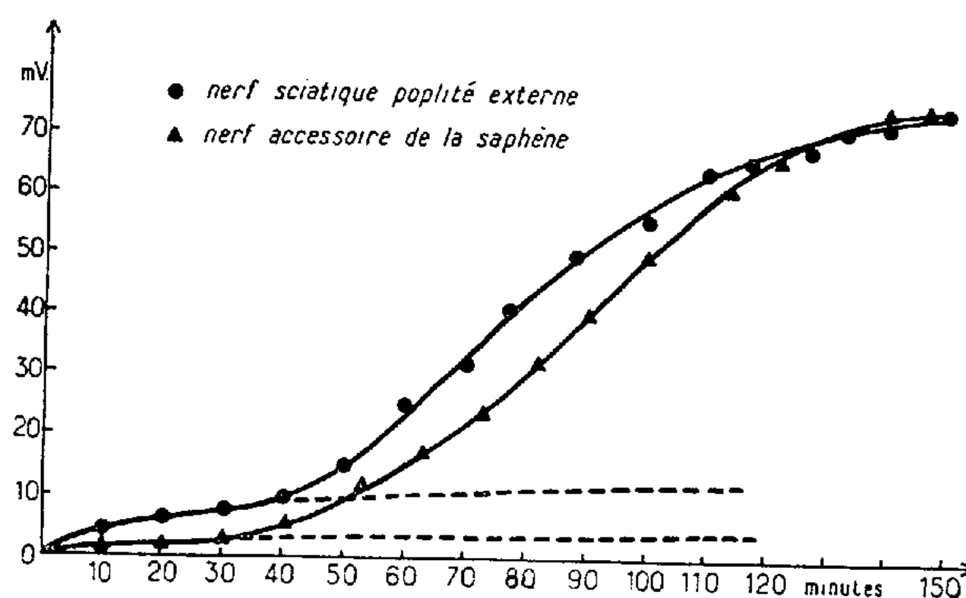


Fig. 2.

Il nous paraît que la dessiccation ne porte pas atteinte à la polarisation des fibres nerveuses mais supprime les shunts électrolytiques qui réduisent habituellement l'amplitude des phénomènes électriques observés sur les nerfs de Vertébrés. Le procédé de dessiccation s'avère dès maintenant fort utile pour étudier les processus électrophysiologiques de ces nerfs et leurs variations, en vraie grandeur.

NUTRITION. — *Protéinogenèse et bilan azoté.* Note (*) de MM. **Jean Trémolières** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. André Mayer.

La protéinogenèse étudiée au niveau des tissus peut s'accompagner d'un bilan azoté négatif (protéinogenèse hépatique sous l'effet de la cortisone) ou positif (construction du fœtus aux dépens des protides maternels). Il semble donc que ce soit le sens des transferts protidiques internes qui règle la valeur du bilan.

Il est encore d'usage de considérer les bilans nutritionnels comme les témoins de phénomènes globaux auxquels tous les tissus participent proportionnellement à leur masse. C'est sur cette conception que repose la méthode des « bilans conjoints », les rapports entre les pertes d'azote, de phosphore et de sodium devant correspondre à la composition d'une sorte de protoplasme moyen. On admet ainsi que l'équilibre du bilan signifie un état d'entretien statique, son caractère positif ou négatif traduisant un état général d'anabolisme ou de catabolisme.

L'équilibre dynamique où se trouvent les protides corporels demande à nuancer et à réviser cette notion. Les faits que nous rapportons montrent que le bilan azoté ne peut pas être considéré comme le témoin d'un état anabolique ou catabolique global, mais plutôt comme la somme algébrique des destructions et des synthèses protéiques se produisant simultanément à l'intérieur de l'organisme.

1° L'élévation de la dépense azotée sous l'effet de la cortisone avec les régimes usuels, est un fait qui vaut à cette hormone le qualificatif de « catabolisante ». Or, parallèlement à une perte azotée accrue, l'administration de cortisone au Rat produit une augmentation considérable de la masse du foie, due pour les 2/3 environ aux protides et pour 1/3 seulement au glycogène [1]. Le tableau ci-joint présente le phénomène.

La cortisone accroît donc considérablement la synthèse des protéines au niveau du foie, alors que globalement elle diminue la masse des protéines musculaires et thymiques avec les régimes usuels.

2° La femelle gestante est douée de propriétés anabolisantes qui lui permettent de retenir beaucoup plus de matériaux que n'en exige la construction du fœtus et de ses annexes [2]. Même si l'apport protidique est limité, la gestation chez la Ratte s'accompagne toujours d'une notable rétention azotée [3]. Placées au niveau de l'entretien et alors que les

---

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) J. Trémolières, R. Derache et G. Griffaton, *Annales d'Endocrinologie* (pour paraître).

(2) P. Rombauts, G. Bourdel et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2543.

(3) P. Rombauts, G. Bourdel et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2260.

témoins sont en équilibre azoté, les Rattes gravides retiennent en moyenne 295 mg d'azote au cours de leur gestation. Dans ces conditions, la rétention de 295 mg est incapable de couvrir le besoin de construction des fœtus qui représente 499 mg d'azote. La mère construit donc ses enfants avec ses propres protides tissulaires, et, dans nos conditions expérimentales, cet emprunt a le sens d'un véritable catabolisme malgré le sens fortement positif du bilan.

Variation de certains composants hépatiques (mg pour 100 g de rats surrénalectomisés) (*) *sous l'influence de la cortisone* (5 mg par 24 h).

	Poids du foie (g).	N hépatique (mg).	P nucléique (mg).	Glycogène (mg).	Lipides (mg).
Témoins..................	3,55	128	4,85	20	166
	±0,11	±1	±1	±4	±18
Cortisone 2 à 5 jours.......	4,75	153	6,51	155	178
	±0,39	±4	±1,3	±10	±28
Variation (%)............	34	+19,5	+34	+674	+7
Témoins..................	3,2	115	4,28	4	114
	±0,09	±1,3	±0,4	±2,5	±19
Cortisone 6 à 12 jours......	4,8	154	5,24	191	150
	±0,31	±3,2	±1,1	±67	±18
Variation (%)............	+50	+34	±22,4	±4700	±31

(*) Lots de 8 et 10 rats.

(**) Les valeurs indiquées sont les *valeurs moyennes* et les erreurs probables sur la moyenne. Les variations sont statistiquement significatives, sauf les variations lipidiques.

(***) Le bilan N moyen pendant la période de 6 à 12 jours est de — 370 mg (pour 100 g de rat), représentant une réduction de la masse azotée du rat de 19 % environ, le rat maigrissant en moyenne de — 9,3 g pour 100 g de rat avec le régime à 18 % de protéines utilisées.

On voit que les diverses protéines de l'organisme n'obéissent pas à une régulation globale s'exerçant sur l'ensemble de leur masse. Un état anabolique peut se manifester au niveau d'un organe alors que les autres tissus sont en état catabolique. Selon le lieu, la protéinogenèse s'accompagne de bilans négatifs ou positifs. Le bilan ne représenterait dès lors que le solde des transferts internes. On serait ainsi conduit à admettre que ces transferts sont grevés d'un *rendement matériel* qui s'exprime par un gain ou une perte d'azote.

Ce que l'on sait de la composition des protides corporels en acides aminés permet d'attribuer une véritable *valeur biologique*, au sens classique de valeur de remplacement, à chacune des grandes masses protéiques de l'organisme. Il est évident, par exemple, que plus un tissu est riche en conjonctif, plus son déficit en méthionine et tryptophane est accentué et plus basse sa valeur biologique. Il s'ensuit que le rendement matériel exprimé par le bilan doit nécessairement varier selon le sens des transferts.

ENDOCRINOLOGIE. — *Séparation de l'intermédine de l'activité corticotrope de l'hypophyse par la méthode des centrifugations différentielles.* Note (*) de M. **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

Des lavages énergiques et répétés des granulations acidophiles de l'hypophyse permettent de les débarrasser d'une manière pratiquement totale de l'intermédine qu'elles absorbent à leur niveau. Ce traitement d'autre part n'affecte pas l'activité corticotrope manifestée par les granulations acidophiles qui tend au contraire à s'accroître.

Certains auteurs [S. Johnsson et B. Hogberg (1), F. G. Sulman (2), E. Thing (3)] ont émis l'hypothèse que l'intermédine et la corticotrophine puissent être étroitement alliées sinon identiques. Cette hypothèse a trouvé quelque crédit auprès des cliniciens mais elle a été violemment combattue par Li et ses collaborateurs (4), par H. G. Kunkel et A. Tiselius (5), par D. de Wied et J. H. Gaarenstrom (6) et par H. Simonet, L. Thieblot, G. Martin et V. Segal (7) qui ont tous démontré que l'on pouvait séparer ces deux hormones. Toutefois, on peut objecter que les séparations chimiques sont susceptibles de dénaturer et de scinder artificiellement des facteurs naturels.

Pour parer à ces objections, nous avons tenté de séparer mécaniquement l'intermédine.

Dans une série de publications antérieures, nous avons montré qu'on pouvait isoler à l'état pratiquement pur les granulations acidophiles de l'hypophyse par la méthode des centrifugations différentielles et que la suspension de granules ainsi obtenue possédait seule, une activité corticotrope [M. Herlant (8), (9)].

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons comparé l'activité corticotrope de ces fractions avec leur pouvoir mélanophoro-expanseur chez la Grenouille hypophysectomisée au moyen du test de L. T. Hogben et D. Slome (10).

(*) Séance du 22 novembre 1954.

(1) *Nature*, 169, 1952, p. 286.

(2) *Acta Endocrinol.*, 10, 1952, p. 320.

(3) *Acta Endocrinol.*, 11, 1952, p. 74.

(4) C. H. Li, *Acta Endocrinol.*, 10, 1952, p. 265.

(5) *J. Gen. Physiol.*, 35, 1951, p. 118.

(6) *Acta Endocrinol.*, 12, 1953, p. 361.

(7) *Ann. Endocrinol.*, 14, 1953, p. 703.

(8) *Ann. Endocrinol.*, 13, 1952, p. 611.

(9) *Ann. Endocrinol.*, 14, 1953, p. 64.

(10) *Proc. Roy. Soc. London*, 10, 1931, p. 108.

Nous avons constaté tout d'abord que la suspension de granules acidophiles isolés par une centrifugation de l'ordre de 2 500 à 3 000 × g pendant 30 mn provoquait lorsqu'on l'injectait à des grenouilles hypophysectomisées à la dose de 0,1 cm³ dans le sac lymphatique, la même expansion maxima des mélanophores que le liquide surnageant.

Cette suspension a alors été soumise à un brassage violent dans un homogénéiseur tournant à 14 000 t/mn pendant 30 mn. L'opération a été effectuée à deux reprises et les granules acidophiles ont été chaque fois récupérés par centrifugation. Le liquide surnageant et les granules remis en suspension ont été à nouveau injectés à deux lots de quatre grenouilles hypophysectomisées.

Le liquide surnageant provoque encore une expansion très appréciable des mélanophores, l'indice de Hogben est de 3,79 pour 0,1 cm³ et de 4,39 pour 0,3 cm³. Par contre, ces manipulations ont pratiquement débarrassé la suspension de granules de toute trace d'intermédine. L'indice de Hogben devient inférieur à 2 (1,18 pour 0,1 cm³, 1,88 pour 0,3 cm³).

Comme nous avons pu nous en assurer par des frottis, les granules sont cependant complètement respectés par ce brassage violent et leurs propriétés tinctoriales ne sont pas modifiées.

De plus, en comparant leur activité corticotrope sur la chute des éosinophiles sanguins chez le Rat normal ou hypophysectomisé suivant le test de Thorn, nous avons constaté qu'après lavage, cette activité tend à s'accroître. Alors que la suspension était encore souillée d'intermédine, la chute des éosinophiles était de 66,8 % chez le Rat normal et de 62,7 % chez le Rat hypophysectomisé (respectivement chez 6 et 4 animaux). Par contre, après le deuxième lavage, l'injection de 1 cm³ de la suspension de granules provoque une chute des éosinophiles de l'ordre de 92 % chez le Rat normal et de 82,8 % chez le Rat hypophysectomisé.

Ces expériences démontrent, par conséquent, que l'intermédine est adsorbée au niveau des granulations acidophiles au cours des manipulations et qu'il est possible de l'en séparer par des lavages énergiques et répétés. Elles démontrent en outre la solidité des granulations acidophiles et elles prouvent à nouveau que ces granulations contiennent bien l'hormone corticotrope.

ÉCOLOGIE. — *Caractères écologiques et répartitions inédits de quelques Micromammifères dans le Sud-Est de la France.* Note de M. **Henri Heim de Balsac**, transmise par M. Maurice Caullery.

Un voyage de prospection mammalogique, effectué avec l'aide de M. Lamotte et de R. Guislain, dans la vallée du Rhône et la région des Préalpes (de l'Isère au Var), comble une regrettable lacune dans nos

connaissances, et apporte des données imprévues sur la distribution et, partant, l'écologie d'une série de Rongeurs et d'Insectivores.

L'inventaire complet du matériel rapporté (quelques 10 000 Vertébrés) et le relevé écologique (rapport des espèces entre elles et selon les biotopes) feront l'objet d'une publication détaillée. Mais nous ne saurions laisser ignorer davantage quelques points essentiels, alors que d'aucuns travaillent actuellement à une révision et à une cartographie des Mammifères d'Europe.

RONGEURS (*Microtinæ*). — C'est avec une vive surprise que nous avons constaté l'extension vers le Nord d'un Campagnol, *Pytimys duodecimcostatus* Selys-Long. considéré jusqu'ici comme strictement localisé à la zone des garrigues et de l'Olivier. En fait, cette espèce remonte jusqu'à la ligne Vienne, Pajay, Vinay, Saint-Romans, Gresse (Vercors, prairie à 1200 m) : soit une ligne qui suit exactement la frontière départementale de l'Isère et de la Drôme. En deçà de cette limite, l'espèce est pratiquement absente, au delà elle pullule.

La zone de répartition est donc brutalement arrêtée vers le Nord, dans les vallées du Rhône et de l'Isère.

Un phénomène exactement inverse se produit pour le Campagnol des champs, *Microtus arvalis* Pallas, Mammifère le plus abondant de France, mais remarquable néanmoins par les lacunes de sa répartition. Il cohabite avec *Pytimys duodecimcostatus* dans toute les localités mentionnées ci-dessus, mais, au-delà de cette ligne, il paraît absent. Les deux espèces occupent la même niche écologique (prairies et cultures) de part et d'autre de la ligne de démarcation, avec une densité élevée et leurs area respectives se recouvrent selon une zone étroite; il est probable qu'entre ces deux Campagnols existe une compétition écologique, qui se termine à l'avantage de l'un ou de l'autre, en fonction des conditions climatiques (on note une différence de 4° C entre la moyenne des minima de la Drôme et de l'Isère).

Une autre surprise est la découverte d'un Campagnol qui n'était connu à ce jour que du Tessin et de l'Italie, *Pytimys multiplex* Fatio. Longtemps considéré comme la race transalpine de *P. subterraneus*, ce Campagnol constitue, en raison de sa présence en France et de sa formule chromosomienne particulière (50 au lieu de 54, Matthey), une espèce autonome. Sa répartition de ce côté-ci des Alpes semble fort réduite : rive gauche du Rhône entre le fleuve et le Vercors, limite Nord comme celle de *P. duodecimcostatus*, mais limite Sud s'arrêtant à la Provence.

Sur le plateau du Vercors (Gresse, prairie subalpine à 1200 m), nous avons recueilli un *Pytimys* qui représente une forme de *P. subterraneus*. S'il n'y a pas cohabitation certaine de ces deux types de *Pytimys* il y a, au moins, intrication des area.

Un autre fait écologique important réside dans la découverte d'une population parfaitement abondante du Campagnol des neiges, *Microtus*

nivalis Martins, au bord même du Rhône (La Roche de Glun) à 8 km au Nord de Valence et à l'altitude 125 m. Il s'agit d'une grande forme comparable à celle des Pyrénées et non pas à *M. nivalis lebrunii* Crespon des environs de Nîmes.

Ainsi est confirmé ce fait qu'aucune race de *M. nivalis* n'est inféodée aux grandes altitudes et aux régions enneigées l'hiver. Il s'agit en réalité d'une espèce pontique et méridionale, exigeant la présence de rochers et d'éboulis bien drainés, supportant l'altitude (jusqu'à 4000 m) pourvu que l'humidité du sol ne soit pas trop élevée.

On saisit ici l'erreur des paléontologistes, qui s'obstinent à considérer ce Campagnol comme un test de biotope arctique et de toundra des périodes glaciaires : les gisements quaternaires qui renferment des ossements de *M. nivalis*, représentent, en fait, des épisodes où le sol était sec, à l'opposé de celui de la toundra.

Enfin il a été possible de préciser les répartitions des Campagnols des genres *Clethrionomys* et *Arvicola* sur les contreforts des Alpes et dans la vallée du Rhône.

Particulièrement intéressant est le fait d'avoir pu établir que les populations alpestres de *A. scherman* Schaw se propagent aux couloirs du Rhône et de la Saône et qu'elles rejoignent ainsi le Massif Central sans solution de continuité.

INSECTIVORES (*Soricidæ*). — La Musaraigne aquatique, *Neomys fodiens* Schreber, descend le Rhône jusqu'au delta (Arles), pour le moins. *Sorex araneus* L., bien que se trouvant à partir de la Drôme à la limite de ses possibilités de vie en raison de l'aridité générale, subsiste en petits groupes dispersés dans les biotopes particuliers (bord des eaux, Ventoux) jusqu'au delta (Arles).

Deux espèces de *Crocidurinæ*, *Suncus etruscus* Savi et *Crocidura suaveolens* Pallas, méridionales classiques, nous ont surpris par leur distribution : alors qu'elles contournent le Massif Central par l'Ouest pour atteindre la Loire ou ses abords, elles restent, dans la vallée du Rhône, localisées à la zone provençale, ne semblant pas dépasser le verrou de Mondragon. La répartition définitivement établie de *Suncus* en France apparaît ainsi étrangement calquée sur celle du Chêne vert spontané, *Quercus ilex*, et cela en fonction d'exigences écologiques analogues.

BIOLOGIE. — *Innervation cholinergique des glandes salivaires.*

Note (*) de M. **Louis Dumont**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous utilisons, comme critère du caractère cholinergique d'éléments

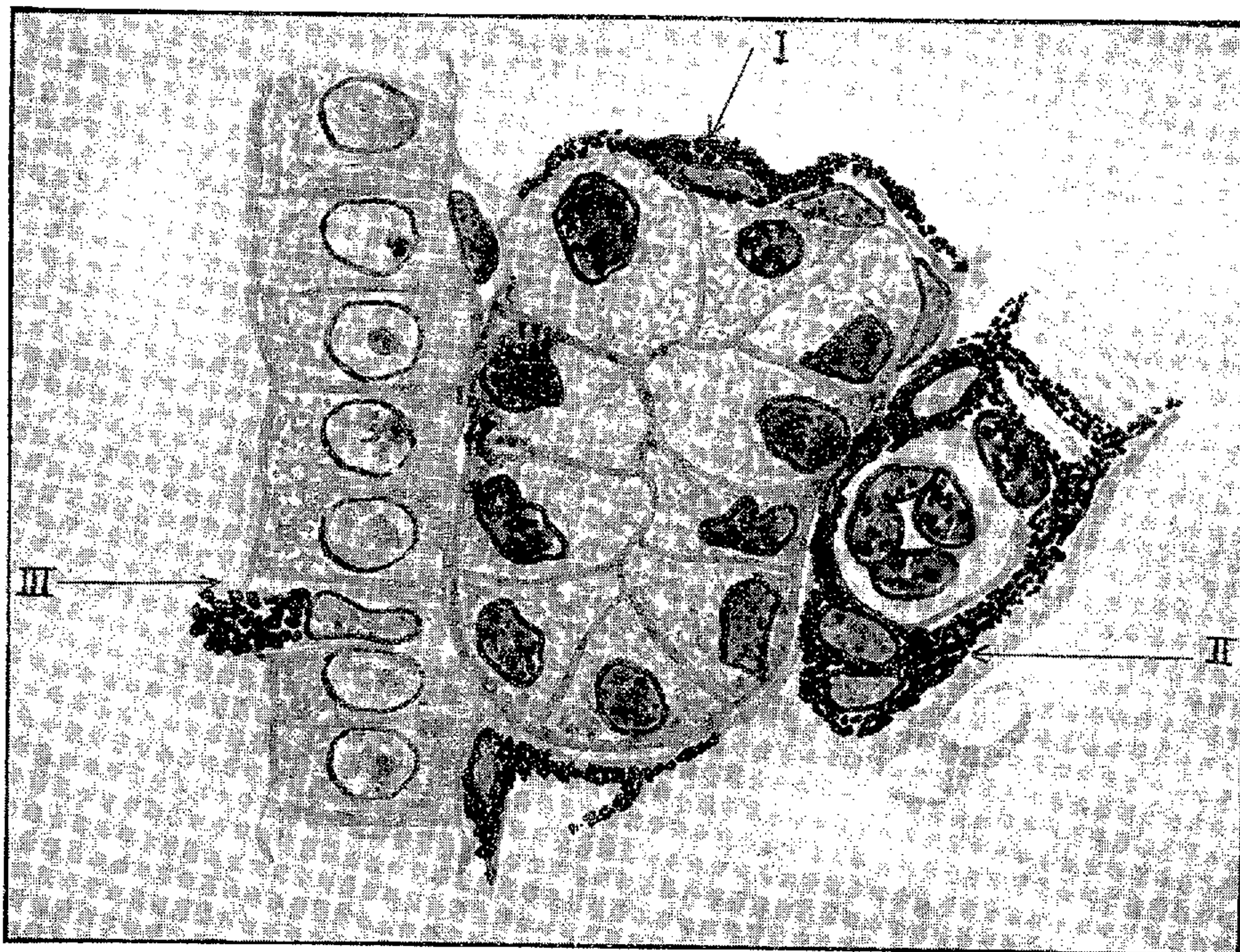
(*) Séance du 22 novembre 1954.

nerveux périphériques, la présence d'acétyl-cholinestérase révélée par la technique histochimique de Koelle ([1]).

Nos recherches ont porté sur les glandes parotides et sous-maxillaires du Rat et du Cobaye :

— soit coupes à congélation d'organes non fixés, recueillies directement sur lamelles; fixation au formol et coloration de fond à l'hémalun, après l'application du traitement histochimique ([2]);

— soit après fixation préalable au formol salé neutralisé, pendant 2 ou 3 h; les coupes à congélation sont recueillies directement dans une solution de sulfate de soude à 24 % et traitées ensuite suivant la technique de Koelle; coloration de fond à l'hémalun.



Dessin représentant une coupe dans la glande sous-maxillaire du Rat. (technique de Koelle, hémalun). I, éléments cholinergiques péri-acineux : II, éléments cholinergiques péri-vasculaires. (endothelium vasculaire rétracté) : III, cellule du segment à bâtonnets d'un canal exréteur, renfermant de la cholinestérase.

Cette deuxième méthode, par suite de l'action inhibitrice du formol, nous permet d'éviter toute diffusion et possède sur la première l'avantage d'assurer une meilleure conservation des structures histologiques glandulaires. C'est sur

([1]) *J. Pharm. Experm. and Therap. U.S.A*, 103, 1951, p. 153-171.

([2]) L. Dumont et M. Drouin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 274.

la glande salivaire du Rat que nous avons obtenu les résultats les plus nets. Nous avons pu identifier :

— des faisceaux assez rares, formés d'un petit nombre de fibres nerveuses;

— des filets cholinergiques péri-acineux, surtout autour des acini séreux;

— des filets cholinergiques périvasculaires dans l'adventice des artérioles et des petites artères;

— des cellules rameuses, situées entre les acini séreux, et auxquelles les différents filets précédemment signalés semblent se rattacher.

On peut penser qu'il s'agit des cellules interstitielles des glandes salivaires anastomosées en un réseau par leurs prolongements. La technique histochimique utilisée ne permet pas d'avoir les coupes en série qui seraient nécessaires pour vérifier l'existence d'anastomoses vraies entre les différents éléments.

Koelle ([1]), dans la glande parotide du Chat, avait déjà signalé l'existence d'acétyl-cholinestérase dans des fibres et « cellules ganglionnaires interstitielles ».

Toujours chez le Rat, nous avons trouvé une autre localisation de cholinestérase dans des cellules isolées des tubo-acini muqueux et des segments à bâtonnets des canaux excréteurs. La cholinestérase occupe le pôle apical de ces cellules et donne des images qui évoquent celles de grains de sécrétion. Il n'est pas mis en évidence de cholinestérase dans la lumière des canaux excréteurs; il est vrai que ces cellules sont relativement peu nombreuses. La signification de ces cellules reste à préciser. On peut, éventuellement, rapprocher leur existence et le pouvoir vaso-presseur ou vaso-dépresseur de la salive chordale ([3]). Dans toutes ces localisations, il paraît s'agir de cholinestérase spécifique, car la réaction est beaucoup moins intense avec la butyrylthiocholine comme substrat, même sans inhibition par le diisopropylfluorophosphate.

Chez le Cobaye, la mise en évidence, par la même technique, de l'innervation cholinergique des glandes salivaires, n'a pas été possible à cause de l'abondance de cholinestérase non spécifique au pôle apical des acini séreux, à l'exclusion des canaux excréteurs.

Les éléments de l'innervation périphérique mis en évidence par la technique de Koelle ne semblent pas avoir exactement la même topographie que ceux mis en évidence par la technique à l'iodure de potassium-acide osmique de Champy, spécifique du sympathique terminal ([4]). Par cette dernière méthode, dans la glande sous-maxillaire du Rat, les cellules interstitielles semblent surtout en rapport avec les éléments muqueux et le segment en bâtonnets des canaux excréteurs.

([3]) B. P. Babkin, *Secretory mechanism of the digestive glunds* (p. 748), Paul B. Hoeber. New York, 1950.

([4]) *Acta Anatomica*, 1, 1945-1946, p. 233-283.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effet protecteur de l'alcool à l'égard de la congélation des cellules spermatiques d'Amphibiens.* Note de M. **Jean Rostand**, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans les conditions ordinaires, les cellules spermatiques de Batraciens sont détruites en quelques heures par la congélation (— 5°), mais, en présence de glycérol dilué, elles peuvent conserver pendant plusieurs jours, voire plusieurs semaines, leur aptitude à la mobilité (1).

Ayant recherché si d'autres substances ne seraient pas capables de préserver les cellules spermatiques contre l'action létale de la congélation, nous avons constaté qu'on obtenait, avec l'alcool éthylique, des effets comparables à ceux du glycérol, quoique beaucoup moins prononcés.

Pour préparer un sperme artificiel, on écrase des testicules de Grenouille rousse (*Rana temporaria*) dans de l'eau ordinaire. On ajoute au liquide des quantités variables d'alcool, soit 1 goutte d'alcool pour 19 gouttes de sperme (sperme alcoolisé à 5 %), 2 gouttes pour 18 (sperme alcoolisé à 10 %), etc.

Les échantillons de spermes alcoolisés sont placés au frigidaire (entre — 4 et — 6°), en même temps que des échantillons de sperme témoin. A intervalles réguliers (6, 12, 18 h, etc.), l'on retire les uns et les autres, et l'on contrôle la vitalité des spermatozoïdes, soit en examinant sous le microscope une gouttelette de sperme, soit en inséminant des ovules mûrs de même espèce, obtenus par stimulation hypophysaire (les expériences ayant été faites pendant les mois d'octobre, de novembre et de décembre).

Au bout de 6 h de séjour dans le frigidaire, les spermatozoïdes sont toujours immobilisés dans le sperme témoin, et incapables de féconder un seul ovule. Dans les spermes alcoolisés (entre 10 et 20 %), les spermatozoïdes sont bien mobiles, et doués d'un pouvoir fécondant normal ou quasi-normal : ils provoquent le développement de la grande majorité des ovules avec lesquels ils entrent en contact.

Au bout de 12, de 18 h, et même souvent au bout de 24 h, les spermatozoïdes sont encore mobiles en assez grand nombre, et les fécondations restent assez nombreuses (de 15 à 40 % des ovules inséminés). Après 36 h, on observe encore parfois quelques fécondations, et même, exceptionnellement, après 48 et 72 h. Les activations sans développement consécutif et les polyspermies sont alors nombreuses. Après 96 h, aucune différence ne se manifeste entre l'action des spermes alcoolisés et celle du sperme témoin.

---

(1) J. Rostand, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1524.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le sperme alcoolisé à 20 %. A 5 %, l'effet protecteur est peu marqué. A partir de 30 %, les spermatozoïdes sont endommagés par l'alcool.

On ne note pas de différence entre les spermes qui sont restés quelques minutes en contact avec l'alcool avant d'être soumis au refroidissement et ceux qui ont été refroidis aussitôt.

A la température de — 5°, les spermes alcoolisés à 10 et 20 % sont franchement congelés, mais la glace qui s'y forme est moins dure que celle qui se forme dans le sperme témoin.

Dans le cas des spermes soumis au glycérol (10 à 20 %), l'allongement du temps de survie est nettement plus accentué qu'avec l'alcool, mais ils se sont toujours montrés incapables de féconder les ovules ([2]).

Les ovules fécondés par les spermes alcoolisés et congelés ont présenté un développement régulier, et donné naissance à des larves normales, ne montrant aucun des signes classiques de l'haploïdie (nanisme, œdème) : on n'a aucune raison de penser que la chromatine spermatique soit lésée par la congélation en présence d'alcool.

Avec l'alcool méthylique, on obtient des résultats à peu près semblables, quoique un peu moins bons. L'alcool amylique se montre toxique pour les spermatozoïdes.

L'effet protecteur des alcools se retrouve sur d'autres Amphibiens Anoures : grenouille verte (*Rana esculenta*), Crapaud ordinaire (*Bufo bufo*); mais je n'ai pu le mettre en évidence sur le sperme de Mammifère (Souris).

Des globules sanguins de Grenouille (rousse ou verte), placés dans du sérum physiologique alcoolisé (10 à 20 %) ont paru conserver leur intégrité morphologique au bout de plusieurs jours de congélation.

Des larves de Chironome ont résisté trois jours au gel dans l'alcool à 15 %, alors que les larves témoins (dans l'eau pure) avaient toutes péri. Cet effet protecteur ne s'est pas manifesté avec des Planaires, ni avec des têtards de Grenouille ou de Crapaud.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Photoinhibition de la catalase des chloroplastes et réaction de Hill chez diverses plantes*. Note de M. **Jean Lavorel**, transmise par M. Jacques Duclaux.

La photoinhibition de la catalase des chloroplastes semble être un phénomène général. Il a au moins en commun avec la réaction de Hill la sensibilisation à la lumière absorbée par la chlorophylle.

Nous avons déjà décrit les principaux caractères de la photoinhibition

([2]) J. Rostand, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2310.

de la catalase des chloroplastes et proposé une interprétation reposant sur des hypothèses très générales ([1]), ([2]). Nous examinerons ici les relations possibles de ce phénomène avec la réaction de Hill.

L'activité catalasique a été déterminée comme précédemment. De plus, nous avons mesuré la vitesse de la réaction de Hill par la variation en fonction du temps du potentiel d'oxydoréduction d'un mélange de chloroplastes et de ferricyanure à 10^{-3} M. Le dispositif de mesure comporte deux compartiments en communication par un rodage et pourvus chacun d'une électrode de platine. L'un des compartiments, en forme de disque de 5 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, peut être exposé à la lumière, tandis que l'autre demeure dans l'obscurité. Dans ces conditions, une différence de potentiel de 10^{-4} V mesurée après amplification de courant correspond au moins à $6{,}5.10^{-11}$ M de ferricyanure réduit.

1. Sur les chloroplastes d'une dizaine d'espèces nous avons mesuré la vitesse de la réaction de Hill, l'activité catalasique, et le pourcentage de photoinhibition. On constate que l'aptitude à la photoinhibition se développe seulement *in vivo* après un jour environ à l'obscurité. D'autre part, le pourcentage de photoinhibition paraît être en relation directe avec la vitesse de la réaction de Hill et en relation inverse moins nette avec l'activité catalasique.

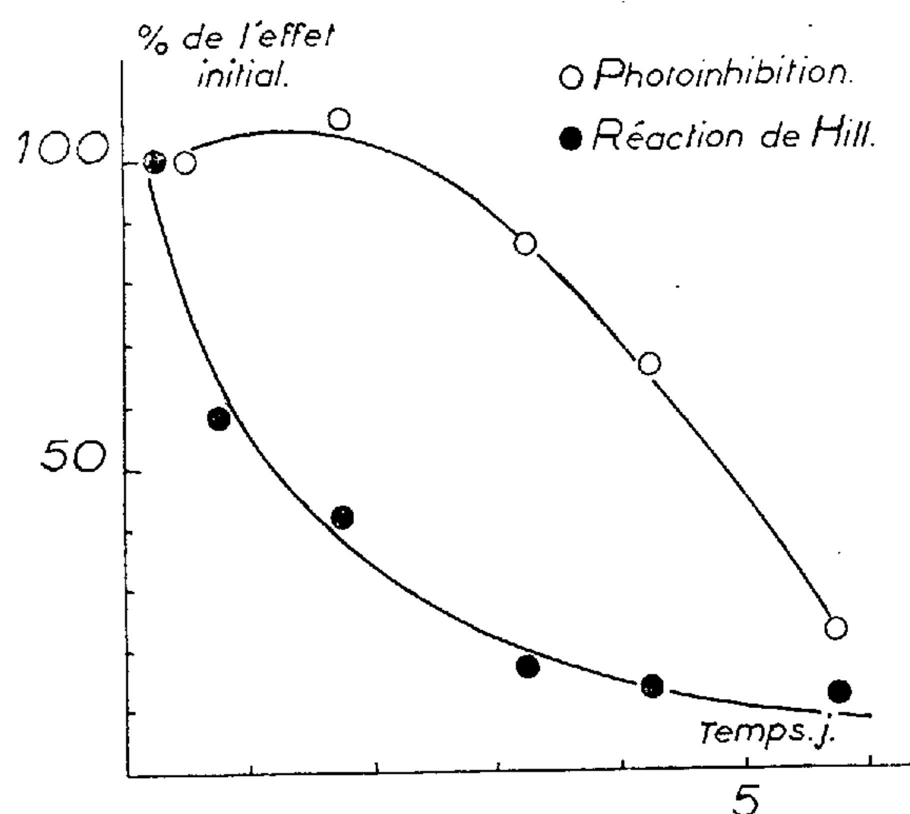
2. Nous avons comparé la photoinhibition et la réaction de Hill à trois points de vue :

a. S'il existe un processus photochimique commun aux deux phénomènes, on doit s'attendre à ce que, pour des intensités lumineuses suffisamment faibles, l'absorption de la chlorophylle gouverne seule le processus global et ceci de la même manière pour les deux phénomènes comparés. Nous avons donc calculé le rapport R_I des pourcentages de photoinhibition pour deux rayonnements de même intensité mais très inégalement absorbés par la chlorophylle (665 et 540 mμ). Nous avons également mesuré le rapport R_{II} des vitesses de la réaction de Hill dans les mêmes conditions d'illumination. R_I est compris entre 2,5 et 3,5, tandis que R_{II} vaut $2{,}5 \pm 0{,}03$. Compte tenu de la médiocre précision des mesures de pourcentage de photoinhibition aux faibles intensités et de l'hétérogénéité des facteurs géométriques qui conditionnent l'absorption lumineuse dans les deux types de mesures, la concordance est satisfaisante.

b. On sait que la vitesse de la réaction de Hill suit une loi de décroissance bien déterminée en fonction du temps de stockage des préparations de chloroplastes. Le pourcentage de photoinhibition aussi, mais les deux courbes ont des allures complètement différentes (*fig.* 1). Suivant

([1]) J. LAVOREL, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1074.
([2]) J. LAVOREL, *Comptes rendus*, 293, 1954, p. 1706.

une des hypothèses que nous avions proposées précédemment, à savoir la formation d'un complexe inactif de la catalase, ce fait ne pourrait s'expliquer que par l'extrême petitesse de la concentration de la catalase par rapport à celle de la substance se combinant avec elle.



c. La photoinhibition et la réaction de Hill ont toutes deux la propriété de se saturer pour les fortes intensités lumineuses, c'est-à-dire qu'elles tendent vers une limite finie lorsque l'intensité croît. Mais la photoinhibition se sature pour une intensité environ 20 fois plus faible que celle qui assure la saturation de la réaction de Hill. Ce fait est à noter, car en développant l'hypothèse du complexe, il apparaît une relation entre le rapport des intensités de saturation et le pourcentage maximum de photoinhibition; cette relation n'est pas vérifiée numériquement, même dans la marge des erreurs expérimentales.

Il est donc certain que les propriétés connues des suspensions de chloroplastes expliquent en partie la photoinhibition de la catalase, au moins en ce qui concerne son aspect purement photochimique : l'efficacité de la lumière absorbée par la chlorophylle. Par contre, la comparaison de ce phénomène avec la réaction de Hill ne permet pas de l'expliquer simplement dans l'hypothèse d'un complexe inactif de la catalase.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réactions probables concernant la photosynthèse du glycocolle, de la sérine et de la proline dans les mélanges de paraformaldéhyde et de nitrate de potassium.* Note de M. **Krishna Bahadur** et Mme **S. Ranganayaki**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il a été observé que si un mélange de paraformaldéhyde, de nitrate de potassium, de chlorure ferrique et d'eau est exposé à la lumière, il y a synthèse de

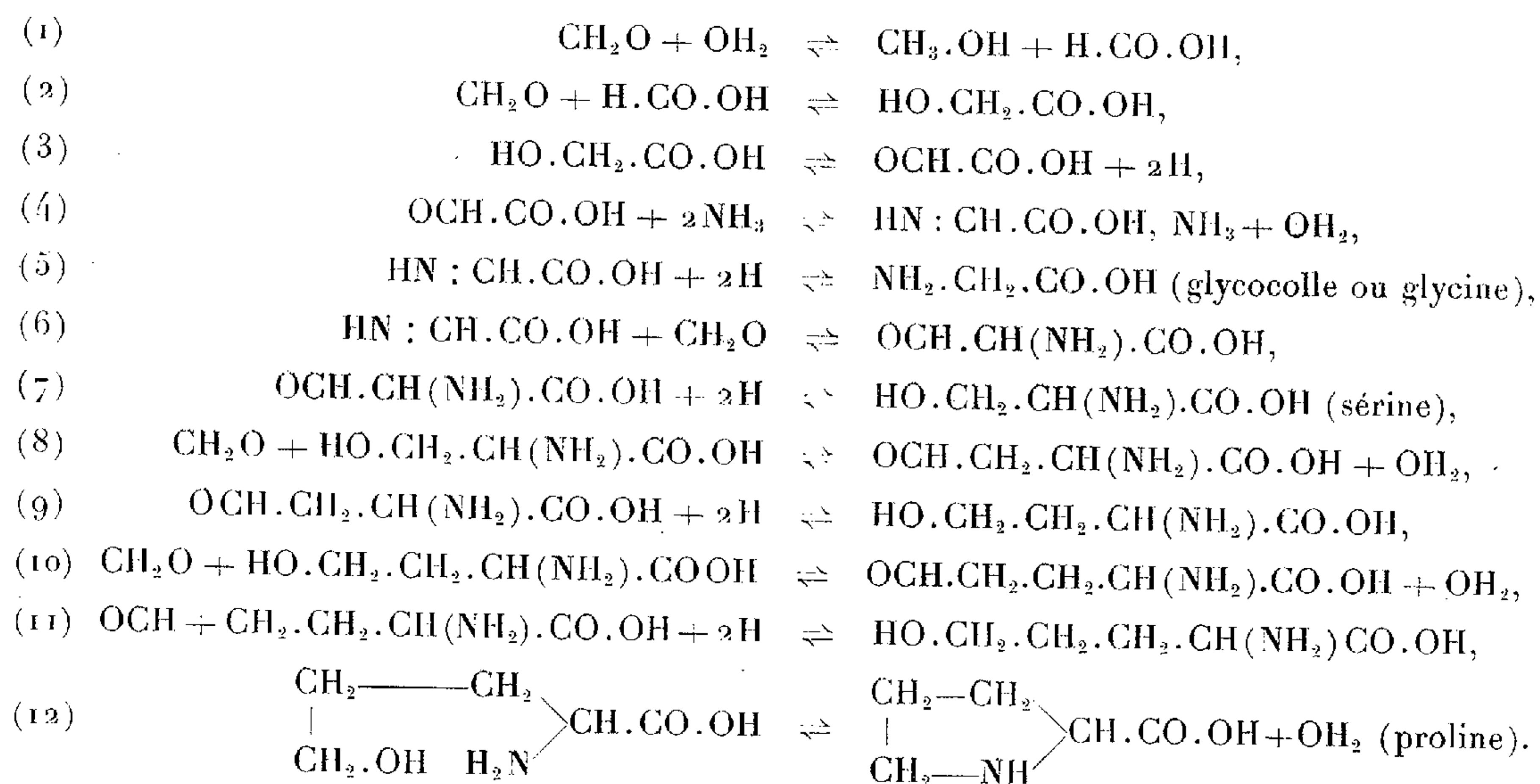
plusieurs amino-acides ([1]). Dans le mélange il se forme, en même temps que d'autres amino-acides, du glycocolle, de la sérine et de la proline.

Voici un exemple. 10 g de paraformaldéhyde, 2,5 g de nitrate de potassium sont dissous dans 2 l d'eau distillée additionnée de 50 cm³ d'une solution de chlorure ferrique 6 N. Ce mélange est placé dans un flacon de 3 l en pyrex à fond plat. Le flacon bouché par un tampon de coton était stérilisé et exposé pendant 600 h à la lumière d'une ampoule électrique de 500 W placée à 46 cm au-dessus. Près d'une douzaine d'amino-acides prennent naissance, dont la quantité varie de 0,05 à 0,2 g.

Nous exposons ici un essai de schémas des réactions variées qui ont lieu dans la formation desdits amino-acides.

Le nitrate est réduit en ammoniaque par le paraformaldéhyde. Sous cette forme, l'azote participe à la synthèse des amino-acides. Dans la formation du glycocolle, de la sérine, de la proline, la lumière active probablement les diverses molécules du mélange, de telle sorte qu'apparaissent des réactions d'hydratation, d'hydrogénation et de déshydrogénation. Ces types de réactions ont été observés chez les végétaux pour la synthèse de composés organiques variés.

Un schéma des réactions probables dans la formation du glycocolle, de la sérine et de la proline est donné ci-dessous.



(1) $CH_2O + OH_2 \rightleftharpoons CH_3.OH + H.CO.OH$,

(2) $CH_2O + H.CO.OH \rightleftharpoons HO.CH_2.CO.OH$,

(3) $HO.CH_2.CO.OH \rightleftharpoons OCH.CO.OH + 2H$,

(4) $OCH.CO.OH + 2NH_3 \rightleftharpoons HN:CH.CO.OH,\ NH_3 + OH_2$,

(5) $HN:CH.CO.OH + 2H \rightleftharpoons NH_2.CH_2.CO.OH$ (glycocolle ou glycine),

(6) $HN:CH.CO.OH + CH_2O \rightleftharpoons OCH.CH(NH_2).CO.OH$,

(7) $OCH.CH(NH_2).CO.OH + 2H \rightleftharpoons HO.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$ (sérine),

(8) $CH_2O + HO.CH_2.CH(NH_2).CO.OH \rightleftharpoons OCH.CH_2.CH(NH_2).CO.OH + OH_2$,

(9) $OCH.CH_2.CH(NH_2).CO.OH + 2H \rightleftharpoons HO.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$,

(10) $CH_2O + HO.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH \rightleftharpoons OCH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH + OH_2$,

(11) $OCH + CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH + 2H \rightleftharpoons HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2)CO.OH$,

(12) $\begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \quad H_2N \end{matrix} \rangle CH.CO.OH \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ | \\ CH_2 — NH \end{matrix} \rangle CH.CO.OH + OH_2$ (proline).

La plupart de ces réactions sont possibles dans les conditions du laboratoire.

Lors de l'étude de la formation de ces amino-acides dans *Torulopsis utilis*,

([1]) K. BAHADUR, *Nature*, 173, 1954, p. 1141.

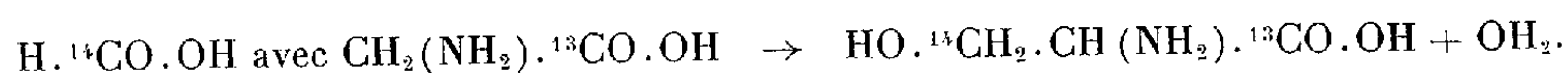
on a trouvé que le glycocolle est converti en sérine et en proline [2]. Ce qui est identique à ce qui est décrit dans les schémas précédents. Dans les tissus animaux également, l'utilisation du glycocolle pour la synthèse de la sérine a été observée en présence de vitamine B_{12} par Stekol et ses collaborateurs [3], [4] et par Arnstein et Neuberger [5], [6].

La formation de sérine a été également observée par Sakami [7] qui a trouvé que quand on fait ingérer à un rat du glycocolle et de l'acide formique dont le carbone est du carbone ${}^{14}C$, la sérine des protéines du foie est marquée ainsi :



$$HO.{}^{14}CH_2.CH(NH_2).{}^{13}CO.OH.$$

La réaction probable est



$$H.{}^{14}CO.OH \text{ avec } CH_2(NH_2).{}^{13}CO.OH \rightarrow HO.{}^{14}CH_2.CH(NH_2).{}^{13}CO.OH + OH_2.$$

Si dans le foie cet acide formique est converti en CH_2O la réaction suit exactement le processus des schémas ci-dessus.

Les relations du glycocolle, de la sérine et de la proline sont également prouvées par les études de la levure *Torulopsis utilis*.

Cet organisme peut transférer le carboxyle marqué ${}^{13}C$ de l'alanine à la sérine et à la proline. Le fait que la formation du glycocolle à partir de la sérine est réversible [8] confirme aussi les relations qui existent entre ces composés.

Ainsi il apparaît que la conversion du glycocolle en sérine et ensuite en proline comme on l'a écrit dans nos schémas est bien conforme avec les observations faites dans d'autres synthèses biochimiques de ces amino-acides. La seule différence dans les réactions par photosynthèse de ces amino-acides et leurs synthèses dans les tissus vivants est que dans ces derniers plusieurs enzymes et vitamines concourent à l'accomplissement des réactions, alors que dans les solutions exposées à la lumière solaire ces réactions ont lieu simplement grâce à l'activation des molécules.

---

(2) G. EHRENSVARD, E. SPERBER, E. SALUSTE, L. REIO et R. STJERNHOLM, *J. Biol. Chem.*, **169**, 1946, p. 759-760.

(3) J. A. STEKOL, S. WEISS et K. WEISS, *Abstracts. Amer. Chem. Soc.*, 120 th. Meeting, 21 C (New York), New York, septembre, 1951.

(4) J. A. STEKOL, K. W. Weiss et S. WEISS, *Federal Proc.*, **10**, 1951, p. 252.

(5) H. R. V. ARNSTEIN et A NEUBERGER, *Biochem. J.*, *Abstracts Biochem. Soc.*, 303 rd. Meeting, 12 (London), England, décembre 1951.

(6) H. R. V. ARNSTEIN et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, **48**, II, 1951.

(7) W. SAKAMI, *J. Biol. Chem.*, **162**, 1946, p. 297-307.

(8) D. SHEMIN, *J. Biol. Chem.*, **162**, 1946, p. 297-307.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation de l'acide ascorbique par des extraits purifiés de la base du stipe d'* Agaricus campestris. Note (*) de Mlle **Gilberte Legrand**, présentée par M. Raoul Combes.

Les extraits purifiés d'*A. campestris* provenant de la base du stipe oxydent l'acide ascorbique. Cette oxydation, de nature enzymatique, ne requiert pas l'intervention d'une substance phénolique.

Les extraits bruts du champignon de couche oxydent certains phénols : *p*-crésol, pyrocatéchol, pyrogallol ([1]). Les extraits provenant de la base du stipe oxydent, de plus, l'hydroquinone et la *p*-phénylènediamine ([2]). Les faits suivants montrent que ces derniers sont également capables de catalyser directement l'oxydation de l'acide ascorbique, même après purification.

Préparation de l'extrait enzymatique. — 200 g de fragments de base du stipe de champignon sont broyés avec 400 cm^3 d'eau bidistillée, pressés, et le liquide recueilli est centrifugé. On abandonne toute la nuit à basse température et l'on centrifuge le dépôt formé. L'addition au liquide d'un volume égal d'acétone refroidi donne un précipité brun qui entraîne la majeure partie des enzymes. On centrifuge et on lave à l'acétone refroidi. Après centrifugation le précipité est mis en suspension dans 100 cm^3 d'eau bidistillée. On agite fortement, on laisse décanter et on précipite le liquide avec un volume double d'acétone refroidi. On centrifuge. On lave à l'acétone dilué au 1/2. Après dessiccation dans le vide on obtient une poudre brune, non hygroscopique. Au moment de l'emploi, 30 mg de cette poudre sont mis dans 3 cm^3 d'eau bidistillée, donnant un liquide parfaitement limpide, jaune foncé, qui est utilisé comme extrait enzymatique. La dissolution n'est pas totale. 1 cm^3 de cette solution représente l'extrait purifié de 900 mg de champignon sec.

Résultats. — Les mesures d'absorption d'oxygène du mélange substrat-extrait enzymatique sont faites selon la technique de Warburg, dans un milieu tamponné au citrate qui présente l'avantage de rendre négligeable l'oxydation de l'acide ascorbique.

Sur le graphique, on peut comparer les courbes d'absorption d'oxygène par l'acide ascorbique et par l'hydroquinone en présence de préparations enzymatiques purifiées provenant de la base du stipe. Les extraits bruts ou

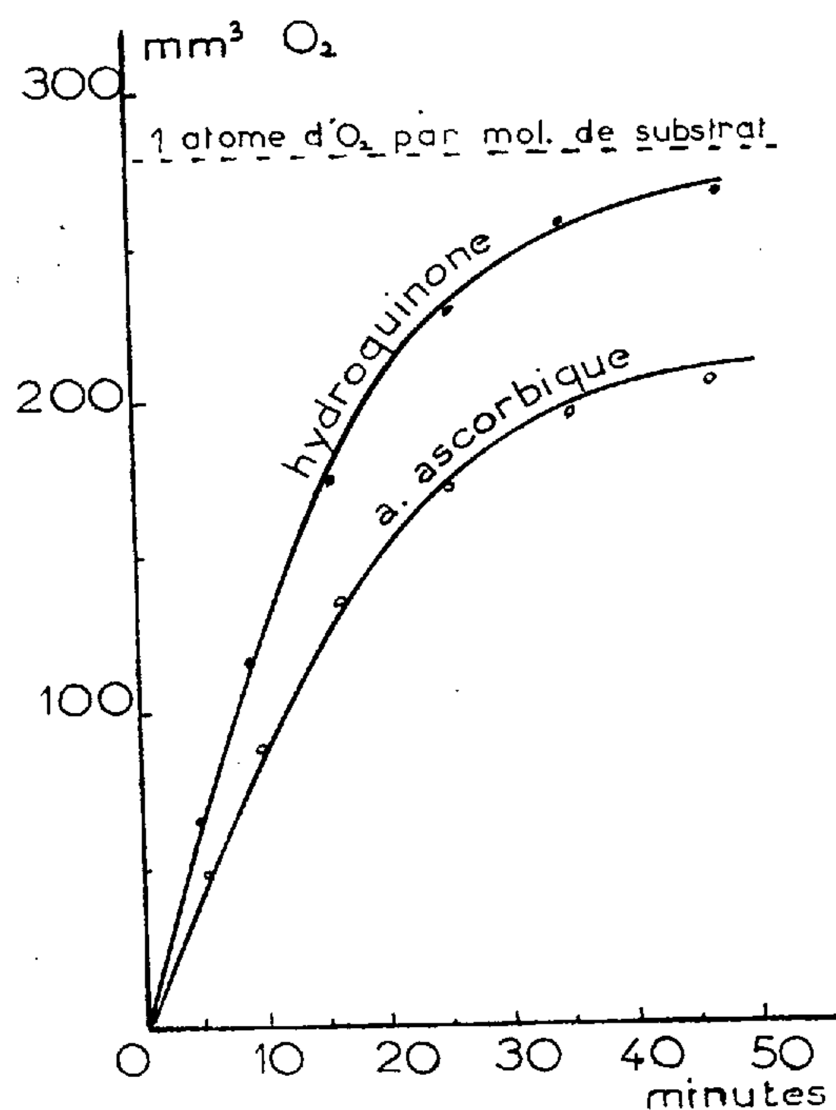
(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) D. Keilin et T. Mann, *Proc. Roy. Soc. B*, 125, 1938, p. 187.

([2]) G. Legrand, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 375

purifiés des autres parties du carpophore n'oxydent ni l'acide ascorbique, ni l'hydroquinone.

L'activité des préparations est inhibée par la chaleur (chauffage, 15 mn à 100°), par le cyanure de potassium à une concentration de 10^{-3} M et par le diéthyldithiocarbamate à une concentration de 10^{-2} M. L'oxyde de carbone qui n'altère aucunement l'activité oxydante vis-à-vis de l'hydroquinone inhibe cependant très légèrement, moins de 10 %, l'oxydation de l'acide ascorbique.



Contenu des fioles : 2 cm³ de tampon citrate-NaOH pH 6,0; 0,5 cm³ d'extrait enzymatique purifié; 0,5 cm³ d'une solution d'acide ascorbique ou d'hydroquinone M/20; 0,2 cm³ de NaOHN dans le godet central. Température 25°.

La question qui se pose est de savoir si l'extrait renferme un enzyme oxydant directement l'acide ascorbique ou si ce dernier est oxydé par l'intermédiaire d'un phénol. Or, l'addition d'*extrait brut bouilli* à une préparation enzymatique purifiée n'active pas l'oxydation de l'acide ascorbique, contrairement à ce que l'on devrait observer si cet extrait enrichissait le milieu en intermédiaire phénolique. D'autre part, le rapport entre les vitesses initiales d'oxydation de l'acide ascorbique et de l'hydroquinone ne varie pas pendant la purification (0,7 avec l'extrait aqueux, 0,8 avec le premier précipité acétonique et 0,7 avec le deuxième); pour les extraits glycérinés bruts les chiffres sont compris entre 0,6 et 0,8. Ainsi, jusqu'à présent, toutes les préparations enzymatiques oxydant

l'hydroquinone oxydent aussi l'acide ascorbique et, en outre, le rapport des deux activités oxydantes est le même.

Ces faits suggèrent : *a.* que l'oxydation de l'acide ascorbique ne se produit pas par l'intermédiaire d'un phénol et *b.* que l'oxydation des deux substrats acide ascorbique et hydroquinone est due au même enzyme, probablement la laccase, laccase au Cu de Keilin ([3]) ou laccase au Mn de D. Bertrand ([4]), et non à une acide ascorbique oxydase analogue à celle de la courge, qui oxyde l'acide ascorbique 385 fois plus vite que l'hydroquinone ([5]). Mais il est possible que la technique de purification soit impropre à l'élimination d'un coenzyme qui rendrait la laccase susceptible de catalyser l'oxydation de l'acide ascorbique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence probable de la* 3:3':5'-*triiodothyronine dans la thyroglobuline.* Note (*) de MM. **Jean Roche, Raymond Michel** et **Walter Wolf**, transmise par M. Maurice Javillier.

La présence dans la thyroglobuline de la L-3:5:3'-triiodothyronine étant bien établie (Gross et Pitt-Rivers; Roche, Michel et Lissitzky), nous avons recherché si la 3:3':5'-triiodothyronine isomère, récemment synthétisée par nous ([1]), est ou non l'un des corps iodés inconnus signalés dans les extraits thyroïdiens. Les résultats de nos recherches ont été résumés ci-dessous.

Des lots de trois rats ♂ (100-125 g) placés à + 22° C reçoivent par voie intrapéritonéale 50-75 μc ^{131}I (I*Na sans entraîneur). On les sacrifie 48 heures après et leurs corps thyroïdes, broyés avec de la poudre de verre, sont traités 4 fois par 0,5 cm³ NaCl à 9 ‰ (radioactivité fixée : 20-24 % de ^{131}I injecté). Les liquides d'extraction recueillis sont hydrolysés à + 37° C par les protéinases pancréatiques totales (pH 8,5; 30 h), puis par la papaïne activée par H_2S (pH 5,0; 12 h). L'hydrolysat obtenu est amené à pH = 9,0 par NH_4OH conc., centrifugé et analysé par chromatographie sur papier Whatman n° 1, en employant pour révéler les taches des produits iodés témoins la réaction au sulfate cérique et à l'arsénite de sodium ([2]), et la radioautographie pour déceler celles des corps naturels. Les R_f des diverses iodothyronines pures en présence des solvants mis en œuvre sont les suivants :

([3]) D. Keilin et T. Mann, *Nature*, 143, 1939, p. 23.
([4]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 27, 1945, p. 396.
([5]) P. L. Lovett-Janison et J. M. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1409.

(*) Séance du 3 janvier 1955.
([1]) J. Roche, R. Michel et W. Wolf, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 597.
([2]) C. H. Bowden et N. F. Maclagan, *Biochem. J.*, 56, 1954, vii.

Corps étudié.	R_f en présence de n-butanol sat. NH_4OH 3N (descend., + 18° C).	n-butanol (78), ac. acétique (17), eau (5) (descend., + 18° C).	collidine aq., atmosph. sat. NH_3 (ascend., + 18° C).	isopentanol sat. NH_4OH 2N (descend., + 12° C) (³).
3 : 5-diiodothyronine........	0,66	0,65	0,68	0,75
3 : 5 : 3'-triiodothyronine....	0,64	0,70	0,70	0,60
3 : 3' : 5'-triiodothyronine ...	0,43	0,68	0,63	0,40
Thyroxine.................	0,48	0,75	0,59	0,50

Les radioautogrammes obtenus à partir de chromatogrammes d'hydrolysats thyroïdiens traduisent l'existence des constituants iodés marqués, dont l'un, présent en faible quantité, est caractérisé par un R_f identique à celui de la 3 : 3' : 5'-triiodothyronine, comme en rendent compte les deux exemples reproduits sur la figure 1. La chromatographie bidimensionnelle en présence d'isopentanol ammoniacal et de n-butanol ammoniacal a confirmé ces faits.

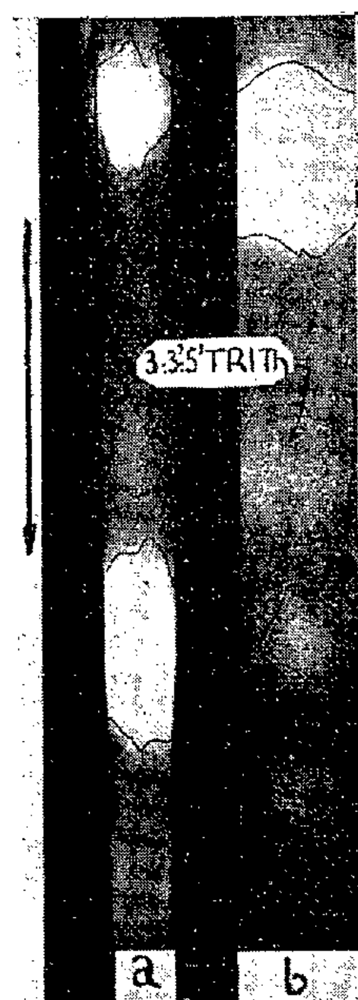


Fig. 1.

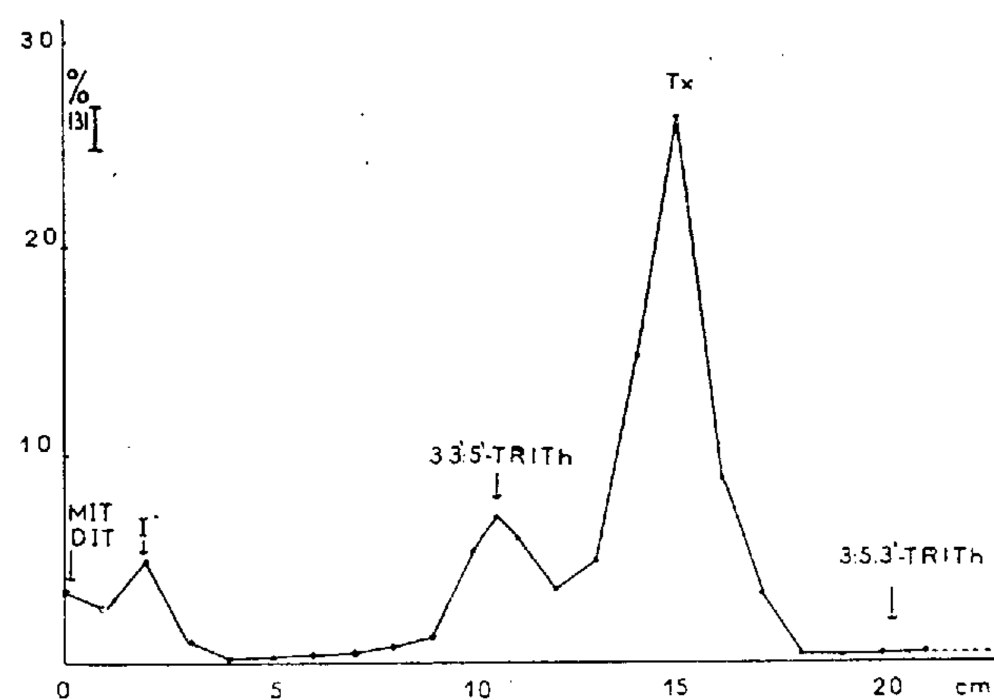


Fig. 2.

Fig. 1. — Radioautogrammes de l'hydrolysat enzymatique de l'extrait thyroïdien total de rats traités par ^{131}I, 48 heures avant d'être sacrifiés : *a*, solvant : isopentanol saturé d'NH_4OH 2N (+ 12° C), R_f de la 3:3':5'-triiodothyronine = 0,40'; *b*, solvant : n-butanol saturé d'NH_4OH 3N (+ 18° C), R_f de la 3:3':5'-triiodothyronine = 0,43.

Fig. 2. — Radiochromatogramme (solvant : isopentanol saturé d'NH_4OH 2N, + 12° C) d'une fraction de l'hydrolysat enzymatique de l'extrait thyroïdien total de rats traités par ^{131}I, 48 heures avant d'être sacrifiés. Abscisses : longueur, en centimètres, du chromatogramme; ordonnées : pour 100 ^{131}I total de la prise d'essai. Tx = thyroxine; 3:3':5'-TRITh = 3:3':5'-triiodothyronine; 3:5:3'-TRITh = 3:5:3'-triiodothyronine; MIT et DIT = 3-mono- et 3:5-diiodotyrosine; I^- = iodures.

L'élimination de la 3 : 5 : 3'-triiodothyronine et l'enrichissement en son isomère 3 : 3' : 5'-substitué ont été réalisés par chromatographie du même hydrolysat sur une ligne de 30 cm de long (solvant : isopentanol ammoniacal, + 12°C) et élution de la bande de $R_f = 0,40 - 0,45$, repérée au moyen de témoins marginaux. Il a été possible, en répétant cette opération, d'augmenter sensiblement le taux du constituant dont le R_f correspond à celui de la 3 : 3' : 5'-triiodothyronine en éliminant une partie de la thyroxine, présente en quantité beaucoup plus grande. La mesure de la radioactivité des chromatogrammes préparés à partir des éluats a permis d'obtenir des documents dont un exemple est présenté dans la figure 2.

Les résultats de ces divers essais suggèrent que la 3 : 3' : 5'-triiodothyronine accompagne, à un très faible taux, la 3 : 5 : 3'-triiodothyronine dans la thyroglobuline. Ils ne sauraient être dus à une désioduration de la thyroxine au cours des opérations, comme l'indiquent des expériences réalisées en présence de celle-ci et la seule réserve que l'on puisse faire à leur sujet est l'éventualité, peu probable, de l'identité des R_f d'un peptide et de la 3 : 3' : 5'-triiodothyronine dans les quatre solvants mis en œuvre.

Conclusion. — La thyroglobuline renferme très probablement des traces de 3:3':5'-triiodothyronine, en dehors de la 3:5:3'-triiodothyronine, dont l'activité hormonale est environ 100 fois plus forte ([4]). On peut envisager que ces deux corps se forment par condensation, molécule à molécule, de la 3:5 diiodotyrosine et de la 3-monoiodotyrosine, avec perte du radical alanine soit de l'une, soit de l'autre des iodotyrosines.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Le sulfite comme intermédiaire dans la réduction du sulfate par* Desulfovibrio desulfuricans. Note (*) de Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans le schéma hypothétique de réduction du sulfate en sulfure par *Desulfovibrio desulfuricans*, on a supposé jusqu'à présent que le sulfite était un intermédiaire en se rapportant à la seule observation de la réduction de ce composé par des bactéries proliférantes ou non proliférantes ([1]).

Une étude enzymatique et l'emploi de sulfate radioactif permet de fonder cette hypothèse d'une manière plus certaine.

La souche utilisée est celle n° 7 757 de l'American Type Culture Collection. Les bactéries sont cultivées en milieu complexe en présence de lactate. L'extrait est obtenu par désintégration des corps bactériens aux ultra sons.

([3]) En présence de ce solvant, il est essentiel d'opérer à + 12-13° C pour obtenir une séparation satisfaisante des diverses iodothyronines.

([4]) J. Roche, R. Michel, W. Wolf et N. Etling, *C. R. Soc. Biol.*, 1954 (sous presse).

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) J. R. Postgate, *J. Gen. Microb.*, 5, 1951, p. 726.

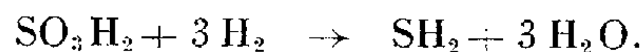
1. Réduction du sulfite. — L'extrait enzymatique est capable de réduire le sulfate en sulfure, le donateur d'hydrogène étant le pyruvate ou l'hydrogène moléculaire lui-même. Le bilan reproduit dans le tableau ci-dessous correspond à une expérience faite en atmosphère d'hydrogène.

Technique de Warburg. — Extrait enzymatique : 0,3 ml; SO_3Na_2 : 4 µM; phosphate de K : 50 µM; pH 6,5, dans la tubulure centrale : 0,1 ml d'une solution de Cl_2Cd à 10 %; volume final : 2 ml; atmosphère : H_2; $T = 37°$. Les résultats sont exprimés en µM.

Temps (mn).	SH_2 formé.	H_2 consommé.	SO_3Na_2 consommé.
40	1,6	4,9	1,45
60	2,1	6,0	–
60	2,3	6,7	–

Le sulfure est dosé selon Postgate (1) et le sulfite selon W. M. Grant (2).

Ces résultats conduisent à la réaction suivante :



$$SO_3H_2 + 3H_2 \rightarrow SH_2 + 3H_2O.$$

L'extrait enzymatique, dans les mêmes conditions expérimentales, ne forme pas de SH_2 à partir de la L-cystéine, de l'acide L-cystéinesulfinique, ni du sulfate.

2. Expérience avec $S^{35}O_4Na_2$. — Si le sulfite, sous forme libre ou combinée, est un intermédiaire dans la réduction du sulfate, en employant du sulfate radioactif et du sulfite entraîneur, une partie de la radioactivité doit être incorporée dans le sulfite.

Technique de Warburg. — Suspension microbienne : 0,5 ml (bactéries lavées, poids sec 2,1 mg); phosphate de K : 50 µM; pH : 6,5; $S^{35}O_4Na_2$ (sans entraîneur) : 52 µC (13.10⁶ c.mn); SO_3Na_2 : 40 µM; volume final : 2 ml; atmosphère : H_2; $T = 37°$; temps d'incubation : 60 mn.

A la fin de l'expérience on ajoute au contenu de chaque cupule 1 ml d'une solution saturée de Cl_2Hg et dans le cas du sulfate seul 32 µM de SO_3Na_2. On centrifuge, le sulfite restant est précipité sous forme de SO_3Ba. Le précipité est lavé, additionné de 15 mg de SO_3Ba. On décompose ensuite le sulfite de barium par ClH et le SO_2 est entraîné dans une solution de soude par barbotage d'azote. Le sulfite est à nouveau précipité sous forme de SO_3Ba et la radioactivité est déterminée sur une partie aliquote. La radioactivité incorporée dans le sulfure formé est déterminée après oxydation nitrique du sulfure en acide sulfurique et précipitation sous forme de SO_4Ba.

	H_2 consommé (µM).	Radioactivité (en c. mn).	
		SO_3Ba.	SH_2 (SO_4Ba).
$S^{35}O_4Na_2$ + microbes	4,8	600	$6,7.10^5$
$S^{35}O_4Na_2$ + SO_3Na_2 + microbes	23,2	4 480	57 000
$S^{35}O_4Na_2$ + SO_3Na_2 + microbes bouillis	0	0	0

(2) *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 345.

La formation de sulfite radioactif déjà décelable lorsque le sulfate est employé seul, devient évidente lorsqu'on ajoute un excès de sulfite ordinaire avec lequel le sulfite radioactif s'échange.

Conclusion. — Ces expériences ne permettent pas de connaître sous quelle forme le sulfite se trouve dans la chaîne de réduction du sulfate, mais elles montrent, que parmi les intermédiaires minéraux ou organiques, le soufre existe dans un état d'oxydation correspondant à celui des sulfites.

MICROBIOLOGIE. — *Sur l'utilisation de divers composés carbonés et azotés par* Nocardia asteroides *et* N. brasiliensis. Note (*) de MM. **François Mariat** et **Pedro Lavalle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Cette Note rend compte de l'utilisation de 15 composés carbonés et de 8 composés azotés, par 11 souches de *Nocardia asteroides* et 10 de *N. brasiliensis*. Certains caractères permettent de distinguer les deux espèces.

Nocardia asteroides agent de graves affections pulmonaires et cérébrales et *N. brasiliensis* responsable de mycétomes, sont des actinomycètes aérobies considérés comme voisins; certains, même, les regardent comme identiques. L'étude de l'utilisation de composés carbonés et azotés, par différentes souches de chacune de ces deux espèces, s'inscrit dans l'étude physiologique générale entreprise par l'un de nous ([1]); elle met en relief certains caractères distinguant les deux espèces. La nutrition des actinomycètes aérobies pathogènes est peu étudiée. Dernièrement N. M. Mc Clung ([2]) a publié une étude portant notamment sur six souches de *N. asteroides*.

Nos expériences sont réalisées sur milieu gélosé chimiquement défini. La solution de base, sans azote ni carbone, est la suivante : KH_2PO_4 : 0,54 g; Na_2HPO_4, 12 H_2O : 3,33 g; $MgSO_4$, 7 H_2O : 0,60 g; K Cl : 2,5 g; solution oligodynamique de Berthelot : X gouttes; thiamine, riboflavine, pyridoxine, acide nicotinique, pantothénate de Ca : 1.10^{-7}; biotine : 1.10^{-9}; gélose lavée : 15,0 g; eau bidistillée : 1000 g (pH 7,0). A cette formule, on ajoute 1 % de glucose purifié pour les expériences sur l'utilisation des substances azotées ou bien 0,1 % d'asparagine recristallisée pour l'étude de l'utilisation des composés carbonés. Les diverses substances azotées à étudier sont ajoutées avant autoclavage des milieux, de façon à obtenir 0,05% d'azote. Les composés carbonés stérilisés par filtration, sont ajoutés aseptiquement au milieu réparti et autoclavé, à raison de 0,2 % pour le citrate, le tartrate et l'acétate de sodium et de 1 % pour les autres produits. L'utilisation de la paraffine comme unique aliment carboné et azoté est recherchée en milieu liquide de base (sans C ni N) en présence

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) F. Mariat, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 479.

([2]) *J. Bact.*, 68, 1954, p. 231.

Tableau.

Utilisation de divers composés azotés et carbonés par Nocardia asteroides *et* N. brasiliensis.

++ bonne croissance, bonne utilisation du composé; + croissance, utilisation; ± très faible croissance, probablement pas d'utilisation; — pas de croissance, pas d'utilisation.

	Nocardia asteroides n°											*Nocardia brasiliensis* n°									
	318.	85.	302.	328.	336.	333.	322.	358.	360.	320.	349.	352.	357.	347.	344.	348.	346.	345.	351.	342.	343.
Milieu de base azoté (asparagine) plus :																					
Acétate Na	—	±	±	—	+	±	±	±	±	—	±	±	+	+	+	±	+	±	±	±	±
Tartrate Na....	—	±	±	—	—	±	±	±	±	—	±	±	+	+	+	±	+	±	±	±	±
Citrate Na.....	±	±	±	±	—	±	±	—	—	±	±	±	+	+	+	±	+	±	±	±	±
l-arabinose	—	±	±	—	—	±	±	±	—	—	—	+	+	+	+	+	+	±	±	—	±
d-xylose.......	±	—	—	—	—	±	±	—	—	—	±	±	+	+	+	±	+	±	+	++	++
d-glucose......	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
d-lévulose.....	++	++	++	++	++	++	++	++	++	—	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
d-galactose	—	—	—	—	±	±	±	—	—	—	±	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Saccharose	—	±	±	—	—	±	±	—	—	—	—	+	+	±	+	+	++	+	+	±	+
Maltose........	—	±	±	—	—	++	±	±	±	±	+	+	+	±	+	+	++	±	+	++	++
Lactose........	—	±	±	—	—	±	±	±	—	—	±	±	+	±	+	±	+	±	±	++	++
Amidon	—	±	±	—	—	±	±	±	±	±	+	±	+	±	+	±	+	±	±	++	++
Mannitol	++	—	++	++	—	±	++	++	—	—	—	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++
Glycérol.......	++	±	++	++	±	++	++	++	±	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Milieu de base glucosé plus :																					
Hydrolysat cas.	++	++	++	++	++	++		++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Asparagine.....	++	++	++	++	++	++		++	++	++	+	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++
Urée..........	++	++	++	++	++	++		++	++	+	±	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++
$(NH_4)_2SO_4$.....	+	±	+	±	±	+		++	+	++	±	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++
$(NH_4)_2HPO_4$...	++	++	++	++	++	++		++	++	++	±	++	++	++	++	++	++	++	++	++	±
NH_4NO_3.......	+	±	+	+	+	+		++	+	++	±	++	++	++	++	+	+	++	++	+	++
KNO_3.........	+	++	+	++	++	++		++	++	++	±	++	++	++	++	++	++	++	++	±	±
$NaNO_2$........	—	—	—	—	—	—		—	—	—	±	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Milieu de base plus :																					
Paraffine......	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—

d'un bâtonnet de verre paraffiné. Onze souches de *Nocardia asteroides* et dix de *N. brasiliensis* sont ensemencées sur au moins trois tubes de chacun des différents milieux. L'ensemencement est effectué avec une goutte de pipette Pasteur d'une suspension diluée du germe. Le développement est estimé en considérant le diamètre et l'épaisseur des colonies après 30 jours de séjour à l'étuve à 25° C.

De l'examen du tableau où sont résumés les résultats, il ressort que :

1° *N. brasiliensis* semble doué d'un potentiel enzymatique plus étendu que celui de *N. asteroides*; il peut utiliser une plus grande variété de composés azotés et carbonés.

2° Il existe certaines différences dans l'utilisation d'un même composé par les diverses souches d'une même espèce. Il est cependant possible de distinguer certains caractères constants : Le *d*-glucose et le *d*-lévulose sont utilisés par toutes les souches étudiées sauf une (n° 320) d'isolement récent qui n'utilise pas le lévulose et dont la morphologie apparaît légèrement particulière ([3]). Le *d*-galactose non utilisé par les souches de *N. asteroides* permet un bon développement des souches de *N. brasiliensis*.

3° Quatre souches (*N. asteroides* n°s 349 et 320 et *N. brasiliensis* n°s 342 et 343) sont physiologiquement différentes des souches types; elles présentent également des différences dans leur morphologie.

IMMUNOCHIMIE. — *Manifestations du phénomène de Liesegang en immunochimie.* Note de (*) M. **Jean Salvinien** et Mme **Marie Kaminski**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Si l'on fait diffuser dans un gel de gélose un antigène contre un anticorps homologue, on observe généralement l'apparition de lignes de précipité dont le nombre, la forme, le déplacement, donnent des renseignements précieux sur l'antigène étudié. C'est le principe de l'analyse immunochimique fondée par Oudin ([1]) et O. Ouchterlony ([2]).

L'une des causes d'erreur, ou tout au moins de perplexité, susceptibles de gêner les adeptes de cette méthode, est le phénomène de Liesegang dont l'existence en immunochimie a été, tantôt affirmée, tantôt contestée.

L'un de nous a spécialement étudié les précipitations périodiques en chimie minérale ([3]), ([4]). Comme tous les familiers de cette question, il a été frappé par la très grande généralité du phénomène, qui se produit aussi bien avec des précipités franchement cristallins qu'avec des précipités quasi amor-

([3]) E. Testard, F. Mariat, J. Gaches et J. Le Beau, *Rev. Neurol.*, 91, 1954, p. 92.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 115.

([2]) *Arkiv. Kémi, Minéral., Géol.*, B 26, 1949, p. 1.

([3]) Taboury et Salvinien, *Bull. Soc. Chim.*, 51, 1932, p. 340.

([4]) Salvinien, *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 340.

phes ([5]). Par ailleurs, Mme Kaminski observait un nombre anormalement élevé de lignes dans une figure de diffusion obtenue avec un système « ovalbumine purifiée de poule-antisérum de lapin ». Nous avons donc recherché si, dans ce cas particulier, l'anomalie n'était pas due à une précipitation rythmique.

La variation régulière de la concentration du gel en anticorps nous a permis de reconnaître un domaine favorable à la formation de strates fixes, régulières, de même intensité, dont le nombre ne paraissait limité que par le champ offert à la diffusion. Grâce aux précautions expérimentales, ces strates ne pouvaient être causées, ni par la multiplicité des systèmes antigène-anticorps, ni par les variations de température. On ne pouvait raisonnablement les attribuer qu'au phénomène périodique dont nous soupçonnions l'existence. L'une des expériences positives a été conduite en utilisant le montage classique de Liesegang, avec les concentrations approximatives suivantes des réactifs :

Réactif interne : antisérum de lapin. $C'_0 = 15$ mg de protéines totales par centimètre cube de gel. Soit en gros, $C'_0 = 2$ mg de globulines γ anticorps par centimètre cube de gel.

Réactif externe : ovalbumine purifiée de poule. $C'_0 = 10$ mg d'ovalbumine par centimètre cube de solution diffusante.

Rappelons que pour obtenir un précipité discontinu par le montage classique de Liesegang, la concentration C'_0 doit être comprise entre deux limites faibles et souvent assez rapprochées. Les conditions relatives à C_0 sont beaucoup moins restrictives. Il suffit que C_0 soit grande devant C'_0 sans dépasser des valeurs trop élevées qui repousseraient les premières strates trop loin de la source de réactif externe. Dans l'expérience ci-dessus mentionnée, le rapport C_0/C'_0 des concentrations *moléculaires* était de l'ordre de 20.

D'une façon générale on peut dire que le phénomène de Liesegang paraît plus rare et plus capricieux en immunochimie qu'en chimie minérale.

Mais il existe. C'est là un fait positif dont on doit tenir compte dans la théorie générale des précipitations périodiques. En particulier, on ne peut invoquer ici la formation de cristaux plus ou moins volumineux.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons comment on peut essayer d'éviter ou de reconnaître les précipitations périodiques de l'immunochimie.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Transmission expérimentale par morsure, au Rat blanc et au Cobaye, de* Spirochæta hispanica, *agent de la fièvre récurrente hispano-nord-africaine.* Note (*) de M. **Robert Horrenberger**, transmise par M. Edmond Sergent.

Recherchant systématiquement, au cours d'une enquête, en 1952,

([5]) Kurt H. Stern, *The Liesegang phenomenon.* (*The University of Arkansas Institute of Science and Technology*), Fayetteville, Arkansas, 1953.

(*) Séance du 20 décembre 1954.

l'existence de virus pathogènes (virus rabique, spirochètes), à l'état latent dans le cerveau des Rats d'égout de la ville d'Alger [1], nous avons remarqué un synchronisme très net dans l'apparition et la disparition, chez ces animaux, de deux microorganismes, *Spirochæta hispanica*, agent de la fièvre récurrente hispano-nord-africaine, dont l'agent de transmission ordinaire est un Acarien (Argasidé ou Ixodidé), et *Spirillum minus* var. *morsus muris*, agent du « sodoku », qui se transmet par morsure. Commencée le 31 janvier 1952 et terminée le 19 juillet 1952, l'enquête nous a permis d'isoler six souches de *Spirochæta hispanica* (31 mars; 16, 24, 24, 29 avril; 2 mai) et cinq souches de *Spirillum minus* (3, 4, 21, 24 avril; 12 mai).

La simultanéité de la présence de *Spirillum minus* et de *Spirochæta hispanica* nous a suggéré l'idée que *Spirochæta hispanica* pouvait être transmise de Rat à Rat par la simple morsure, comme l'est *Spirillum minus*. Nous nous croyions d'autant plus fondé à examiner de près cette possibilité que les Rats d'égout d'une grande ville ne sont habituellement pas infestés de tiques, agents connus de propagation de la spirochétose hispano-nord-africaine dans la nature. Les tiques, d'ailleurs, ne peuvent proliférer dans le milieu humide et froid des égouts.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé aux expériences suivantes.

Expériences de morsure. — Un Rat blanc en plein accès parasitaire de spirochétose hispano-nord-africaine est incité à mordre la peau épilée de la cuisse d'un Rat et d'un Cobaye. Une goutte épaisse de sang est prélevée quotidiennement aux animaux mordus pour rechercher et suivre leur infection éventuelle par les spirochètes. Lorsque, pendant 30 jours, aucun spirochète n'a été décelé, on recherche l'infection latente d'emblée, chez le Rat, par l'inoculation de son cerveau entier à un Cobaye neuf, et l'état possible de prémunition du Cobaye mordu au moyen d'une réinoculation d'épreuve avec un virus de passage.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être ainsi résumés : sur 32 Rats infectés mordeurs, 16 ont infligé une ou plusieurs morsures infectantes; 16 n'ont pas contaminé les animaux mordus. Les animaux mordus ont été infectés dans les proportions suivantes : Cobayes, 17 sur 61; Rats, 6 sur 51; au total, 23 infectés sur 112 animaux mordus.

Étude de la salive. — Nous nous sommes assuré par l'examen à l'ultramicroscope de la salive prélevée chez le Rat mordeur immédiatement après les morsures que les spirochètes infectants ne provenaient pas du sang d'une blessure de la muqueuse buccale. Nous avons, d'autre part, inoculé chaque échantillon de salive à un Cobaye. La salive de 21 Rats

---

[1] R. Horrenberger, *Arch. Inst. Pasteur d'Algérie*, 30, 1952, p. 371-376; 31, 1953, p. 304-319; 32, 1954, p. 18-22.

mordeurs sur 29 a communiqué la spirochétose. Sur 59 échantillons de salive inoculés, 35 furent infectants.

Pour déterminer la part exacte qui revient à la morsure proprement dite, nous avons éliminé les morsures non infectantes causées par des animaux dont la salive n'était pas contagieuse. Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants chez des animaux qui se sont trouvés au contact d'une salive sûrement contagieuse : sur 34 Cobayes mordus, 12 se sont infectés; sur 20 Rats mordus, 5 se sont infectés; au total, sur 54 animaux mordus, 17 se sont infectés.

La plupart de ces expériences ont été réalisées en réunissant les conditions qui semblaient *a priori* favorables à la transmission par morsure : le Rat mordeur se trouvant en plein accès parasitaire, et l'animal mordu ayant la peau épilée. Nous avons cependant enregistré un résultat positif au début de l'accès parasitaire (avec quatre spirochètes seulement par champ microscopique dans une goutte épaisse de sang) et deux résultats positifs après morsure de la peau non épilée chez un Rat et chez un Cobaye.

L'évolution de la spirochétose consécutive à la morsure ou à l'inoculation de salive infectée est caractérisée, chez le Cobaye, par une augmentation de la durée de l'incubation et par des accès parasitaires aussi intenses qu'après une inoculation de sang frais parasité. Chez le Rat, l'infection a été faible : un ou plusieurs accès peu intenses, espacés, différant nettement de l'accès rapide et massif qui suit une inoculation de sang parasité. Deux fois sur six, l'infection est restée latente d'emblée.

Conclusions. — Ces expériences montrent, pour la première fois, le passage de *Spirochæta hispanica* dans la salive du Rat blanc et la possibilité de la transmission de ce microorganisme au Cobaye et au Rat par morsure. Ce mode de contamination rappelle celui de *Spirillum minus*. Il peut, là où la transmission par la piqûre de tiques semble exclue, revêtir une certaine importance et expliquer, par exemple, la persistance de l'infection spirochétienne chez les Rats sauvages, réservoir de virus de *Spirochæta hispanica*. Il s'ajoute à d'autres modes de contamination, déjà signalés, où la contagion a lieu par l'intermédiaire du sang parasité, sans l'intervention d'un Arthropode vecteur.

Ce mode de transmission mécanique de *Spirochæta hispanica* élargit ainsi le domaine des maladies que le Rat d'égout propage par sa morsure.

La séance est levée à 16 h 50 m.

A 17 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 55 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 JANVIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Observation d'un méson lourd du type θ chargé dans les émulsions exposées au rayonnement cosmique.* Note de MM. **Jean Crussard, Tchang Fong Hoang** et **Louis Leprince-Ringuet.**

Un méson K au repos donne un secondaire chargé que les mesures de diffusion et de densité de grains permettent d'identifier à un méson π, grâce à un étalonnage effectué sur des mésons μ de long parcours s'arrêtant dans l'émulsion. L'énergie du secondaire suggère une désintégration $\theta^{\pm} \rightarrow \pi^{\pm} + \pi^{0}$, avec une valeur de Q(216±9MeV) voisine du Q de la désintégration connue $\theta^{0} \rightarrow \pi^{+} + \pi^{-}$ (214±5 MeV).

Le phénomène ici décrit a été observé dans un paquet de 66 émulsions sans support Ilford G_5 de 20×20 cm et 600 μ d'épaisseur, paquet qui a été exposé en altitude dans un avion Comet de l'Union aéromaritime de Transports. Il s'agit d'un méson lourd du type K se désintégrant à l'arrêt et donnant un secondaire d'ionisation légèrement supérieure au plateau. Il a été trouvé au cours d'un dépouillement systématique qui a fourni aussi deux autres mésons K à secondaires sensiblement au minimum d'ionisation, et 892 mésons π s'arrêtant dans l'émulsion.

Le méson lourd sort d'une étoile $6 + 5\,p$ et a un parcours de 6 500 μ. Sa masse, estimée par ionisation-parcours (lacunes et grains) est $(930 \pm 150)\,m_e$. Le secondaire traverse 14 émulsions, sur une longueur totale de 4,60 cm, avant de quitter le paquet. Le tableau I donne les résultats des mesures du $p\beta c$ par diffusion et de la densité de grains g/g_0 (g_0 représentant le plateau).

Un étalonnage de la variation de g/g_0 en fonction du $p\beta c$ dans la zone d'ionisation intéressée et dans le même paquet a été effectué sur trois mésons μ s'arrêtant dans l'émulsion, en mesurant la densité de grains à des parcours restant allant de 4 à 11,5 cm. Une longueur totale de 10,55 cm de trajectoire a été utilisée (¹). La courbe d'étalonnage ainsi obtenue n'est pas soumise aux

(¹) Au total 135 580 grains ont été comptés, dont 13 370 sur le secondaire, 28 660 sur les μ, 93 550 sur le plateau.

fluctuations sur la diffusion, $p\beta$ étant calculé à partir du parcours restant. Les écarts introduits par le straggling et les erreurs sur la mesure du parcours (2 % au plus sur $p\beta$) peuvent être négligés. Comme le $p\beta$ du secondaire, lui, est déduit de la diffusion, la diffusion des μ d'étalonnage a été également mesuré sur les mêmes portions de trace, afin de déceler d'éventuels décalages systématiques provenant par exemple de la relation parcours-énergie et de la constante de diffusion adoptées. La comparaison des $p\beta$ mesurés et calculés à partir du parcours donne des valeurs tout à fait concordantes statistiquement (1,3 % de différence sur les moyennes ; dispersion en accord avec les erreurs). Le tableau II donne le résultat de ces mesures sur les μ.

Tableau I.

Secondaire.

Émulsion.	Longueur (mm).	$\frac{g}{g_0}$.	$p\beta$ (MeV/C).	Masse estimée m_0.
1.....	4,10	1,08 ± 0,04	187 ± 29	290 ± 54
2.....	4,05	1,09 ± 0,04	168 ± 27	270 ± 46
3.....	3,28	1,09 ± 0,04	144 ± 26	228 ± 46
4.....	3,08	1,10 ± 0,04	240 ± 44	389 ± 79
5.....	3,13	1,15 ± 0,04	180 ± 32	330 ± 66
6.....	3,35	1,17 ± 0,04	174 ± 31	334 ± 68
7.....	3,71	1,25 ± 0,04	118 ± 19	275 ± 54
8.....	3,35	1,12 ± 0,05	134 ± 22	228 ± 44
9.....	3,19	1,15 ± 0,05	133 ± 24	244 ± 54
10.....	3,07	1,17 ± 0,05	162 ± 30	311 ± 68
11.....	2,98	1,24 ± 0,05	147 ± 29	335 ± 76
12.....	2,82	1,16 ± 0,05	191 ± 36	356 ± 76
13.....	2,80	1,28 ± 0,05	114 ± 22	286 ± 62
14.....	2,09	1,25 ± 0,06	151 ± 35	350 ± 93

Tableau II.

Étalonnage sur des μ.

Parcours (mm).	$p\beta$ calculé (MeV/C).	$\frac{g}{g_0}$.	$p\beta$ mesuré (MeV/C).
64,2.....	107	1,22 ± 0,025	97 ± 11
54,7.....	98	1,22 ± 0,028	113 ± 11
99,2.....	135	1,05 ± 0,025	136 ± 13
88,6.....	128	1,11 ± 0,031	126 ± 13
70,3.....	112	1,13 ± 0,025	115 ± 11
53,9.....	97	1,28 ± 0,032	81 ± 10
61,1.....	104	1,15 ± 0,031	116 ± 15
110,1.....	141	1,08 ± 0,024	121 ± 11
49,2.....	92	1,20 ± 0,027	98 ± 10
89,3.....	128	1,11 ± 0,030	129 ± 13
42,0.....	85	1,25 ± 0,029	94 ± 10

En se basant sur cet étalonnage, on trouve pour le secondaire du K : masse $m = (282 \pm 19) m_e$ (par diffusion-ionisation)

$p\beta = 168 \pm 6$ MeV/c au départ.

Voici quelques précisions sur la manière dont ces résultats ont été obtenus.

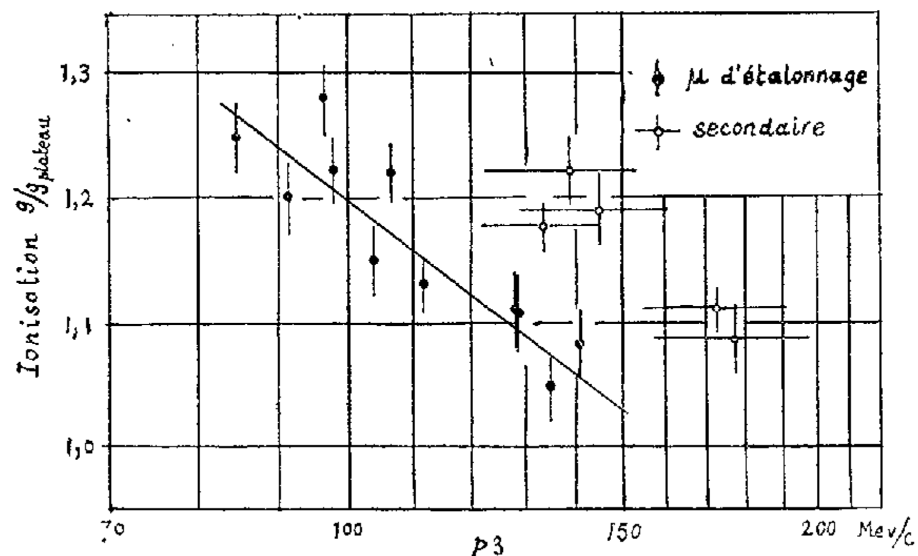
1. La diffusion a été mesurée en éliminant le bruit de fond entre les cellules 70 et 140 μ. Chaque fois que c'était nécessaire, une correction a été apportée pour tenir compte de l'effet des distorsions de l'émulsion. On a utilisé pour cela des traces grises et inclinées, parallèles en projection à la trace étudiée et choisies à proximité. Ces corrections sont faibles (8 % en moyenne sur le secondaire, nulles sur les μ qui sont très peu inclinés). L'erreur est prise égale à $0,80/\sqrt{n}$, n étant le nombre de cellules de 140 μ indépendantes. Les constantes de diffusion adoptées sont celles données par Voyvodic et Pickup [2].

---

[2] *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 91.

2. La densité de grains au plateau est mesurée sur des électrons au voisinage de la trace étudiée (paires, gerbes électroniques, électrons isolés de quelques dizaines de mégaélectrons-volts), aux mêmes profondeurs dans l'émulsion que la trace. Elle est voisine de 28 grains par 100 μ.

3. La relation parcours-énergie utilisée est celle donnée par Baroni et al. (3).



Pour la clarté de la figure, les 14 mesures relatives au secondaire ont été groupées en 5 points

4. Pour l'étalonnage effectué sur les μ, il a été supposé que la variation de g/g_0 avec $p\beta$ pouvait être représentée dans l'intervalle étudié par une droite en coordonnées semi-logarithmiques, $g/g_0 = a\log(p\beta) + b$. Le calcul de la droite la mieux adaptée aux mesures donne $a = -0{,}959 \pm 0{,}013$, $b = 3{,}120 \pm 0{,}028$ ($p\beta$ en MeV/c) avec les $p\beta$ déduits du parcours (en prenant $p\beta$ mesuré par diffusion, on aurait $a = -0{,}930 \pm 0{,}028$ et $b = 3{,}064 \pm 0{,}078$). On a pris comme incertitude sur b non pas l'erreur calculée ($\pm 0{,}028$), mais l'écart quadratique moyen, par rapport à cette droite, des onze points dans lesquels les mesures sur les μ ont été groupées, soit $\pm 0{,}032$, Il n'a pas été tenu compte de l'incertitude sur a, car son effet dans une mesure de masse est très faible.

5. La masse du secondaire donnée est la moyenne pondérée des 14 valeurs figurant au tableau I, qui sont calculées au moyen de la droite d'étalonnage précédemment obtenue et des mesures de $p\beta$ et g/g_0 du secondaire dans chaque émulsion. L'erreur de $\pm 19 m_e$ donnée sur la masse est obtenue en ajoutant quadratiquement 5,5 % représentant l'erreur statistique sur la moyenne des 14 points (4) et 3,4 % correspondant à l'incertitude mentionnée plus haut sur la droite de référence des μ.

6. La mesure de masse ayant indiqué clairement que le secondaire est un méson π, on a calculé son $p\beta$ au départ en adaptant au mieux la courbe théorique donnant $p\beta$ en fonction du parcours pour un π aux 14 $p\beta$ mesurés,

---

(3) Transmise par le C. E. R. N., juillet 1954.

(4) Les erreurs sur les diverses masses tiennent compte des erreurs sur $p\beta$ et sur g/g_0; elles sont entièrement compatibles avec la dispersion des 14 valeurs de la masse. On a donc estimé inutile de les majorer.

portés en fonction de la distance au point de désintégration. On a pris pour cela successivement les $p\beta$ directement mesurés et les $p\beta$ déduits des valeurs de g/g_0 par l'intermédiaire de la courbe d'étalonnage; les deux résultats sont respectivement : $p\beta = 170 \pm 7$ MeV/c et $p\beta = 164 \pm 10{,}5$ MeV/c; combinés, ils donnent la valeur 168 ± 6 précédemment indiquée.

En conclusion : 1° Le secondaire de ce méson K est un méson π;

2° Son énergie ($p\beta = 168 \pm 6$ MeV/c) est très voisine des énergies trouvées précédemment sur des cas analogues dans les émulsions : à Padoue ([5]), la moyenne de trois cas donne $p\beta = 164 \pm 6$ MeV/c. L'existence d'un méson K donnant un π rapide monoénergétique, annoncée d'abord à Bristol ([6]), se confirme donc de plus en plus.

S'il s'agit, comme le suggèrent les observations dans la chambre de Wilson à écrans, d'une désintégration $\theta^{\pm} \to \pi^{\pm} + \pi^0$, le cas présent correspond à $Q = 216 \pm 9$ MeV et $M_0 = (959 \pm 17)\, m_e$.

Ce phénomène est à rapprocher également de la désintégration en vol en un méson π et quatre électrons observée à Princeton ([7]), qui donne $M_0 = \left(954 \begin{cases} +30 \\ -20 \end{cases}\right) m_e$.

M. **Henry Norris Russell** fait hommage d'un fascicule intitulé :

Magellanic Clouds. XIII. *Comparison of Magellanic and Galactic Eclipsing variables.*

M. **Hans Pallmann** adresse en hommage à l'Académie un ouvrage qu'il vient de publier en collaboration avec MM. **Josias Braun-Blanquet** et **Roman Bach**, intitulé :

Pflanzensoziologische und Bodenkundliche Untersuchungen im Schweizerischen Nationalpark und seinen Nachbargebieten. II. *Vegetation und Böden der Wald- und Zwergstrauchgesellschaften (Vaccinio-Piceetalia).*

DÉSIGNATIONS.

M. **Arnaud Denjoy** est adjoint à M. **Gaston Julia**, précédemment désigné, pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu à Göttingen le

---

([5]) M. Baldo, G. Belliboni, M. Cecarelli, M. Grilli, B. Sechi, B. Vitale et G. T. Zorn, Communication privée.

([6]) M. G. K. Menon, *Thèse*, Bristol, 1952.

([7]) A. L. Hodson et al., *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1089.

19 février 1955 à l'occasion du Centième anniversaire de la mort de *Carl Friedrich Gauss*.

M. ALBERT CAQUOT est désigné à nouveau pour faire partie du *Conseil d'administration du Palais de la Découverte*.

CORRESPONDANCE.

M. JEAN LAGASSE adresse des remerciements pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annales de l'Institut océanographique de Monaco*. Tome XXX. *Résultats scientifiques des campagnes de la « Calypso »*. I. *Campagne* 1951-1952 *en Mer Rouge*.

2° *Les fonctions de Bessel et leurs applications en physique*, par GEORGES GOUDET.

3° *Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale. Organisation, activités.*

4° *Colloque Henri Poincaré. Texte des conférences* réunis sous la direction de Paul Belgodère, par DENISE LARDEUX.

5° *Séminaire Schwartz* 1953-1954. *Produits tensoriels topologiques d'espaces vectoriels topologiques. Espaces vectoriels topologiques nucléaires. Applications.*

6° *Séminaire d'algèbre et de Théorie des nombres*, dirigé par MM. Albert Châtelet et Paul Dubreil 1953-1954.

7° *Probleme de farmacodinamie nespecifica*. Vol. I, par D. DIANIELOPOLU.

8° *My Nephelo-Coccygia* by INIGO JONES.

9° *Pierre Brunet* 1893-1950, par SUZANNE COLNORT.

10° *Geometrie neeuclidiana*, par N. MIHAILEANU.

11° *Magellanic Clouds*. XI. *Survey of the Novæ*, by KARL G. HENIZE, DORRIT HOFFLEIT, VIRGINIA MCKIBBEN NAIL. XII. *Observations of a Nova in the Small Cloud*, by HENRY J. SMITH.

12° *Records of the geological Survey of Tanganyika*. Vol. I.

13° *Archivos del Instituto de aclimatacion*. Vol. I.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les problèmes de dérivée oblique.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Sur des ouverts de R^n, bornés ou non, dont la frontière est une variété de dimension $(n-1)$, indéfiniment différentiable [1], on résout, pour des opérateurs linéaires d'ordre $2m$ (m quelconque), à coefficients variables, elliptiques dans un sens précisé, des problèmes aux limites dont les conditions aux limites font intervenir des dérivées obliques. Sur des ouverts bornés, on a l'alternative de Riesz-Fredholm [2].

1. *Quelques propriétés de l'espace* $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$.

Sur un ouvert Ω de R^n, de frontière Γ indéfiniment différentiable, de dimension $n-1$, on désigne par $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$ l'espace des fonctions F de carré sommable sur Ω ainsi que toutes leurs dérivées [3] d'ordre $\leq m$, muni de sa structure naturelle d'espace de Hilbert [4]. L'espace $C(\overline{\Omega})$ des fonctions qui sont restrictions à Ω de fonctions de $\mathcal{D}(R^n)$ est dense dans $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$. Si F est dans $C(\overline{\Omega})$, on désigne par $\gamma_k F$ la restriction à Γ de la dérivée normale d'ordre k de F par rapport à Γ. Pour tout k, avec $0 \leq k \leq m-1$, l'application $F \to \gamma_k F$ de $C(\overline{\Omega})$ dans $\mathcal{D}(\Gamma)$ se prolonge par continuité en une application, encore notée $F \to \gamma_k F$ de $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$ dans $L^2_{loc}(\Gamma)$ [5]. On désigne par U_k le sous espace vectoriel (fermé) de $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$ formé des F telles que $\gamma_k F = 0$, et par V_k l'orthogonal de U_k dans $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$. Pour tout $f \in \mathcal{D}(\Gamma)$, il existe une fonction $h_k(f)$ *unique* dans V_k telle que : $\gamma_k h_k(f) = f$. Pour f, g quelconques dans $\mathcal{D}(\Gamma)$, on pose

$$(1) \qquad (f, g)_{H^m_k(\Gamma)} = (h_k(f), h_k(g))_{\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)}$$

et on désigne par $H^m_k(\Gamma)$ l'espace de Hilbert complété de $\mathcal{D}(\Gamma)$ pour la structure (1).

Théorème 1. — *Pour tout k, avec $0 \leq k \leq m-1$, l'application* $F \to \gamma_k F$ *de* $C(\overline{\Omega})$ *dans* $\mathcal{D}(\Gamma)$ *se prolonge par continuité en une application, encore notée* $F \to \gamma_k F$,

---

(*) Séance du 10 janvier 1955.

(1) On ne cherche pas les hypothèses minimum sur Γ.

(2) Ce qui généralise la théorie de Bouligand-Giraud (*voir* Bouligand-Giraud-Delens, *Le problème de la dérivée oblique en théorie du potentiel*, Paris, Hermann, 1935). Le cas $n=2$ a été étudié par des méthodes différentes, par Liénard, *Le problème plan de la dérivée oblique en théorie du potentiel* (*Journal de l'École polytechnique*, 1938), puis par Mouskelishvili, I. N. Vekua et N. P. Vekua : *Systèmes d'équations intégrales singulières*, Moscou, 1950.

(3) Au sens des distributions sur Ω : *voir* Schwartz, *Théorie des distributions*, I et II, Hermann, 1950-1951. On adopte les notations de cet Ouvrage.

(4) Pour F, $G \in \mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$, $(F, G)_{\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)} = \Sigma (D^p F, D^p G)_{L^2(\Omega)}$, $|p| \leq m$.

(5) Espace des fonctions localement de carré sommable sur Γ pour la mesure superficielle. *Voir* Soboleff, *Applications de l'analyse fonctionnelle*, Leningrad, 1950, ou Deny-Lions, *Espaces de Beppo Levi*. A paraître aux *Annales de l'Institut Fourier*.

linéaire continue de $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$ *sur* $H^m_k(\Gamma)$. *En outre si* Γ *est borné,* $H'^m_k(\Gamma)$ *est isomorphe à* $H^{m-1}_{k-1}(\Gamma)$ *et* $H^m_k(\Gamma) \subset H^m_{k+1}(\Gamma)$; *l'injection de* $H^m_k(\Gamma)$ *dans* $H^m_{k+1}(\Gamma)$ *est complètement continue* (6).

Considérons maintenant un opérateur $B = \Sigma b_p D^p$, les b_p étant des fonctions indéfiniment différentiables sur R^n, bornées ainsi que leurs dérivées d'ordre $\leq m$; on définit l'ordre de transversalité de B par rapport à Γ à l'aide de coordonnées locales (7). Pour tout $F \in C(\overline{\Omega})$ on désigne par $B^\Gamma F$ la restriction de BF à Γ, élément de $\mathcal{D}(\Gamma)$.

Théorème 2. — *Si* B *est d'ordre* $2m-1-k$, *transversal à* Γ *d'ordre* $m-1$, *et si les fonctions* b_p *sont à support compact, ou bien si* Γ *est borné* (8), *l'application* $F \to B^\Gamma F$ *de* $C(\overline{\Omega})$ *dans* $\mathcal{D}(\Gamma)$ *se prolonge en une application linéaire continue, encore notée* $F \to B^\Gamma F$, *de* $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$ *dans* $H'^m_k(\Gamma)$, *espace dual de* $H^m_k(\Gamma)$.

2. *Application aux problèmes de dérivée oblique.*

Sur Ω donné comme au n° 1, on donne une famille de fonctions g_{pq} dans $L^\infty(\Omega)$, $|p|$, $|q| \leq m$. On pose, pour tout u, $v \in \mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$:

$$(u, v)_g = \sum_{|p|,|q| \leq m} (g_{pq} D^q u, D^p v)_{L^2(\Omega)}.$$

On donne m opérateurs $B_0, \ldots, B_{m-1}$, tels que, pour tout k, B_k *donne lieu au théorème* 2. Pour u, v dans $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$, on pose :

$$((u, v)) = (u, v)_g + \sum_{k=0}^{m-1} \langle B^\Gamma_k u, \overline{\gamma_k v} \rangle \quad (9). \tag{2}$$

Si V est un sous-espace vectoriel fermé de $\mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$, contenant $\mathcal{D}(\Omega)$, on désigne par N l'espace des fonctions $u \in V$, telles que Au soit dans $L^2(\Omega)$, où : $A = \sum_{p,q} (-1)^{|p|} D^p (g_{pq} D^q)$, et qui vérifient : $(Au, v)_{L^2(\Omega)} = ((u, v))$ pour tout $v \in V$. On sait (10) que si la forme $((u, v))$ est V-*elliptique*, i. e. si

$$((u, u)) + \overline{((u, u))} \geq a \| u \|^2_{\mathcal{E}^m_{L^2}} \qquad a > 0, \text{ pour tout } u \in V, \tag{3}$$

alors A *est un isomorphisme de* N *sur* $L^2(\Omega)$. Si l'on désigne par $\mathcal{H}$ l'espace des $u \in \mathcal{E}^m_{L^2}(\Omega)$ tels que $Au \in L^2(\Omega)$, on pose le

Problème 1. — Trouver U dans $\mathcal{H}$, solution de $AU = F$, F donné dans $L^2(\Omega)$,

(6) On utilise, pour ce dernier point, le théorème de Kondrachoff, *cf.* Soboleff, *loc. cit.*

(7) *Voir* Aronszajn-Milgram, *Studies in eigenvalue problems*, Techn. Report, n° 8, 1952, Lawrence, Kansas.

(8) Ou encore, Γ non borné, les b_p quelconques, mais Γ étant assujetti à des conditions supplémentaires « de régularité à l'infini ».

(9) Les crochets désignent la dualité entre $H'^m_k(\Gamma)$ et $H^m_k(\Gamma)$.

(10) Schwartz, *Colloque sur les équations aux dérivées partielles*, Bruxelles, mai 1954.

avec les conditions aux limites : $U - h \in N$, h donné dans $\mathcal{H}$. Les problèmes du type 1 sont dits : *problèmes de dérivée oblique.*

THÉORÈME 3. — *Si* (3) *a lieu, le problème* 1 *admet une solution unique dépendant continûment des données.*

Si Ω est *borné* on peut appliquer la théorie de Riesz-Fredholm (²).

Exemple. — On prend $m = 1$, donc Λ d'ordre 2; on prend un seul opérateur B_0. Si $\gamma_\Lambda u$ désigne la dérivée normale de $u \in \mathcal{H}$ par rapport à Λ, sur Γ, alors $\gamma_1 u \in H'^{1}_{0}(\Gamma)$ et « $u \in N$ » équivaut à : $\langle \gamma_\Lambda u - B_0^\Gamma u, \overline{\gamma_0 v} \rangle = 0$ pour tout $v \in V$. Si *par exemple* $V = \mathcal{E}^1_{L^2}(\Omega)$ ceci équivaut à : $\gamma_\Lambda u - B_0^\Gamma u = 0$ (¹¹).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formes différentielles définies sur une variété admettant un groupe continu d'isométries.* Note de Mme **JACQUELINE LELONG-FERRAND**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit V^n une variété de Riemann, de classe C^∞, admettant un groupe d'isométries G, indéfiniment différentiable. Soient g le groupe infinitésimal de G, $ds^2 = g_{ij}\,dx^i dx^j$ la métrique de V^n. On sait (¹) que si V^n est compacte, toutes les formes harmoniques sur V^n sont invariantes dans g. Nous nous proposons d'étudier le cas où V^n est non compacte, la frontière ∂V^n de V^n étant invariante dans g.

Propriétés des opérateurs de g. — On sait que les dérivées de Lie $X\varphi$ d'une forme différentielle $\varphi = \varphi_{(i_1 \ldots i_p)}\, dx^{i_1} \wedge \ldots \wedge dx^{i_p}$ sont données par

$$X\varphi = \frac{1}{p!}\left[\xi^k \frac{\partial}{\partial x^k}\varphi_{i_1 \ldots i_p} + \sum_{r=1}^{p} \frac{\partial \xi^k}{\partial x^{i_r}}\varphi_{i_1 \ldots i_{r-1} k_{i_{r+1} \ldots i_p}}\right] dx^{i_1} \wedge \ldots \wedge dx^{i_p}$$

où $X = \xi^k \frac{\partial}{\partial x^k}$ désigne un opérateur de g. Nous poserons $\omega = g_{ij}\xi^i dx^j$ et désignerons par θ l'opérateur défini par $\theta\varphi = (-1)^{n(p-1)}\,{}^*(\omega \wedge {}^*\varphi)$.
Nous obtenons alors les identités (²) :

$$X\varphi = \theta\, d\varphi + d\theta\varphi = -\omega \wedge \delta\varphi - \delta(\omega \wedge \varphi)$$

d'où l'on déduit $(\varphi, X\psi) + (\psi, X\varphi) = 0$, en désignant par $(\varphi, \psi) = \int_{V^n} \varphi \wedge {}^*\psi$ le produit scalaire de deux formes φ et ψ de même degré. Ces identités permettent de définir la dérivée de Lie XT d'un courant T quelconque; et elles mettent en évidence les propriétés suivantes, esquissées par W. V. D. Hodge $Xd = dX$; $X\delta = \delta X$; $X^* = {}^*X$; $d\varphi = 0$ entraîne $X\varphi = d\theta\varphi$ donc $X\varphi \sim 0$; $\delta\varphi = 0$ entraîne $X\varphi = -\delta(\omega \wedge \varphi)$ donc $X\varphi \approx 0$. Enfin on a

$$[X_\alpha X_\beta]\varphi = X_\alpha X_\beta \varphi - X_\beta X_\alpha \varphi = C^\gamma_{\alpha\beta} X_\gamma \varphi$$

(¹¹) Ceci justifie la terminologie. Il s'agit du cas *régulier* de Bouligand-Giraud.

(¹) W. V. D. HODGE, *Harmonic integrals*, Cambridge, 1952.

(²) Nous adoptons les notations de G. DE RHAM, *Harmonic integrals*, Princeton, 1950.

en désignant par $X_\alpha = \xi^i_\alpha \dfrac{\partial}{\partial x^i}$ $(\alpha = 1, 2, \ldots, \nu)$ une base de g et par $C^\gamma_{\alpha\beta}$ les constantes de structure.

Nous dirons que la forme φ est *invariante* si elle satisfait à $X\varphi = 0$ quel que soit $X \in g$. Tout champ harmonique s'annulant sur ∂V^n est invariant. Le courant attaché à une chaîne C^p n'est invariant que si C^p est invariante point par point dans g; et pour que le support de XC^p soit contenu dans C^p, il faut et il suffit que C^p soit invariante au sens habituel, c'est-à-dire globalement invariante dans g.

Ce dernier résultat permet de montrer que X est permutable avec les opérateurs t et n attachés à une sous-variété invariante C^p de classe C^∞, $t\varphi$ étant la forme induite sur C^p et $n\varphi = \varphi - t\varphi$.

Proposition. — *Sous l'une des hypothèses : a. g semi-simple; b.* $|\varphi|$ *borné et* ∂V^n *invariante, la nullité, pour une valeur de k, de toutes les dérivées de Lie d'ordre k d'une forme* φ, *entraîne l'invariance de* φ (3).

Il suffit de prouver que $X_\alpha X_\beta \varphi = 0 (\alpha, \beta = 1, 2, \ldots, \nu)$ entraîne $X_\gamma \varphi = 0 (\gamma = 1, 2, \ldots, \nu)$. Si g est semi-simple cela résulte immédiatement de $C_\alpha{}^\gamma{}_\beta X_\gamma \varphi = 0$, conséquence de $X_\alpha X_\beta \varphi = 0$. Dans le second cas soit $X = \xi^i(\partial/\partial x^i)$ un opérateur de g et C une trajectoire de G dans V^n, intégrale du système différentiel $dx^i/dt = \xi^i$; ∂V^n étant invariante on a $C \cap \partial V^n = \emptyset$ ou $C \subset \partial V^n$; et si C n'est pas fermée, $|t|$ peut prendre des valeurs arbitrairement grandes. D'autre part $XX\varphi = 0$ entraîne, sur C : $(d^2/dt^2)|\varphi|^2 = 2|X\varphi|^2 = \text{const.} > 0$, en désignant par $|\psi|^2 = \psi_{(i_1, \ldots, i_p)} \psi^{(i_1, \ldots, i_p)}$ le carré scalaire du tenseur associé à une forme ψ. Si C est fermée la convexité de $|\varphi|^2$ sur C entraîne $|\varphi|^2 = \text{const.}$ sur C, donc $X\varphi = 0$. Il en est de même si $|t|$ est non borné et $|\varphi|$ borné. Dans tous les cas on a $X\varphi = 0$ sur toute trajectoire C associée à X, donc $X\varphi = 0$ dans V^n quel que soit $X \in g$. C. Q. F. D.

Application. — Supposons V^n finie et ∂V^n invariante. On sait (4) qu'il existe, sous certaines conditions, au moins une solution de $\Delta\varphi = T$ avec données frontières $t\varphi = t\chi$, $n\varphi = n\chi$. Si les données T et χ sont invariantes, $\psi = X\varphi$ satisfait à $\Delta\psi = 0$ dans V^n et $t\psi = 0$, $n\psi = 0$ sur ∂V^n; pour tout $X \in g$, $X\varphi$ est un champ harmonique, donc une forme invariante, et il en résulte, si $|\varphi|$ est borné, que φ est invariante.

De façon générale si ∂V^n est invariante, *tout problème aux limites* (5) *associé à l'équation* $\Delta\varphi = T$, *dont les données sont invariantes, et tel que le problème homogène associé n'admette pour solution que des champs harmoniques, n'admet lui-même pour solutions bornées que des formes invariantes.*

---

(3) On notera l'analogie avec une propriété énoncée par A. Lichnerowicz pour les dérivées covariantes. *Proc. Int. Congress.*, 2, 1950, p. 216-223.

(4) *Voir* G. F. D. Duff et D. C. Spencer, *Annals Math.*, 56, 1952, p. 128-156.

(5) Il en est ainsi des problèmes traités par G. F. D. Duff, *Canadian J. Math.*, 5, 1953, p. 196-210 et p. 524-535; *ibid.*, 6, 1954, p. 427-440.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur certains systèmes d'équations aux dérivées partielles quasi linéaires.* Note (*) de M. **Jacques Ezra**, présentée par M. Joseph Pérès.

On présente un mode de calcul destiné à l'étude des propriétés des solutions. Des relations intégrales sont obtenues, où les dérivées des solutions ne figurent pas. Premières applications.

L'étude des systèmes d'équations aux dérivées partielles a été récemment approfondie. Ainsi les problèmes aux limites pour les systèmes linéaires de type elliptique ont été liés à des équations intégrales par MM. W. Haack et G. Hellwig (1) qui, au moyen d'un changement de variables, les réduisent à une « forme normale »; ils utilisent alors une fonction parametrix appropriée.

M. Joachim Nitsche (2) a réduit le système général quasi linéaire de type elliptique à une forme normale par changement de variables et de fonctions. Il en déduit des identités intégrales vérifiées par les solutions où leurs dérivées ne figurent pas.

Nous obtenons ici, en conservant les variables données, des identités intégrales de deuxième espèce; le procédé, indépendant du type du système, utilise une méthode de parametrix.

Nous considérons le cas où, à l'aide de facteurs intégrants convenables, on peut ramener le système quasi linéaire général de deux équations du premier ordre pour deux fonctions $u(x, y)$ $v(x, y)$ à dérivées premières continues.

$$\text{(I)}\quad \begin{aligned} &A^i(x, y, u, v)\, u_x + B^i(x, y, u, v)\, v_x \\ &\quad = C^i(x, y, u, v)\, u_y + D^i(x, y, u, v)\, v_y + E^i(x, y, u, v) \qquad (i = 1, 2) \end{aligned}$$

à la forme

$$\text{(II)}\quad \frac{\partial}{\partial x} X^i(x, y, u, v) = \frac{\partial}{\partial y} Y^i(x, y, u, v) + Z^i(x, y, u, v) \qquad (i = 1, 2).$$

Dans de nombreuses applications, c'est le système (II) qui est donné.

Dans la suite, on désigne par $f^0(M, M_0) = f(x, y, x_0, y_0)$ une fonction non précisée admettant des dérivées secondes continues pour $M \neq M_0$. Au voisinage de $M = M_0$ elle est de la forme

$$f(M, M_0) = \frac{1}{\pi} K(M, M_0) \log \frac{1}{MM_0} + H(M, M_0)$$

K et H réguliers même en $M = M_0$; $K(M_0, M_0) \neq 0 = K_0$.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(1) *Mathematische Nachrichten*, 4, 1950, p. 408.

(2) *Mathematische Nachrichten*, 7, 1952, p. 35.

L'indice supérieur zéro indiquera qu'une fonctionnelle (ou une fonction) contient $x_0 y_0$ comme paramètres.

Appliquons la formule de la circulation dans un domaine $D - (M_0)$: D fermé suffisamment régulier est limité par une frontière C; (M_0) est un cercle intérieur à D de centre M_0 fixe ; M point variable dans l'intégration

$$\int_{C-\overline{M}_0} X^1\, df^0 = \int_{D-(M_0)} f_y^0 X_x^1\, dx\, dy - \int_{D-(M_0)} f_x^0 X_y^1\, dx\, dy.$$

On suppose désormais que $u(xy)\, v(xy)$ satisfont à (II) dans D et sont fixés.

$$\int_{C-\overline{M}_0} X^1\, df^0 = \int_{D-(M_0)} f_y^0 Y_y^1\, dx\, dy + \int_{D-(M_0)} f_y^0 Z^1\, dx\, dy - \int_{D-(M_0)} f_x^0 X_y^1\, dx\, dy.$$

Intégrant par parties et passant à la limite quand le rayon de (M_0) tend vers zéro, intégrales prises en valeurs principales (³)

$$\text{(III)} \qquad K_0 Y^1(x_0, y_0, u_0, v_0) = \int_D f_{y^2}^0 Y^1\, dx\, dy - \int_D f_y^0 Z^1\, dx\, dy - \int_D f_{xy}^0 X^1\, dx\, dy + \int_C f_y^0 (Y^1\, dx + X^1\, dy).$$

Cette relation — et l'analogue obtenue à partir de $i = 2$ — ne contient aucune dérivée des solutions $u(x, y)\, v(x, y)$.

Son équivalence avec l'équation aux dérivées partielles dépend de l'équation en X :

$$\int_D f_y^0 X(x, y)\, dx\, dy = 0.$$

Dans les applications, on pourra considérer (III) comme équation intégrale linéaire singulière (³) relativement à la fonction à déterminer $Y^1[x, y, u(x, y), v(x, y)]$:

$$K_0 Y^1[x = x_0, y = y_0] = \int_D f_{y^2}^0 Y^1\, dx\, dy + \mathcal{J}^0(x, y, u, v).$$

Si l'on trouve un opérateur résolvant $\mathcal{R}^0$ pour un choix convenable de f_0, les solutions de (II) vérifient :

$$\text{(IV)} \qquad K_0 Y^1[x_0, y_0, u(x_0, y_0)\, v(x_0, y_0)] = \mathcal{R}^0 \mathcal{J}(x, y, u, v).$$

Applications. — On écrit désormais pour simplifier $[f^0 = (1/\pi) \log(1/MM_0)]$.

1° $\qquad u_x - v_y = A(x, y, u, v), \qquad u_y + v_x = B(x, y, u, v).$

On obtient un système de deux équations intégrales :

$$2u_0 = \int_D (f_y^0 B + f_x^0 A)\, dx\, dy + \int_C (f_y^0 u - f_x^0 v)\, dx - (f_x^0 u + f_y^0 v)\, dy,$$

$$2v_0 = \int_D (f_x^0 B - f_y^0 A)\, dx\, dy + \int_C (f_x^0 u + f_y^0 v)\, dx + (f_y^0 u - f_x^0 v)\, dy.$$

(³) G. Giraud, *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, **51**, 1934, p. 251 et **52**, 1935, p. 109.

Dans le cas $A = 0$, $B = u^2 + v^2$, on retrouve après transformation par la formule de Green les équations qui ont permis à MM. Johannès et Joachim Nitsche ([4]) de résoudre le deuxième problème aux limites.

2° On considère l'équation

$$K(y)\,U_{x^2} + U_{y^2} = 0,$$

qu'on remplace par le système

$$u_x - v_y = 0, \qquad u_y + K(y)\,v_x = 0.$$

$$[1 + K(y_0)]v_0 = \int_D f^0_{x^2}(K - 1)\,v\,dx\,dy + \int_C (f^0_x u + f^0_y v)\,dx + (f^0_y u - f^0_x K v)\,dy$$

où, si l'on trouve un opérateur résolvant $\mathcal{R}^0$ défini ci-dessus :

$$[1 + K(y_0)]v_0 = \mathcal{R}^0 \int_C (f_x u + f_y v)\,dx + (f_y u - f_x KV)\,dy.$$

La formule est applicable dans un domaine fermé D où l'on suppose l'existence de $u(x, y)v(x, y)$ à dérivées premières continues vérifiant le système.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions de répartition. Paramètres les plus probables. Application à la détermination directe des structures atomiques en cristallographie.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans cette Note on donne une expression commode de la probabilité $P(A; x_1, \ldots, x_n)\,dA\,dx_1, \ldots, dx_n$ pour que la valeur d'une fonction $F(x_1, \ldots, x_n)$ de n variables stochastiques $x_j (j = 1, \ldots, n)$ soit comprise entre A et $A + dA$ lorsque les variables sont comprises entre x_j et $x_j + dx_j$. On en déduit par une intégration sur les n variables x_j la fonction de répartition $P(A)$ des valeurs de la fonction $F(x_1, \ldots, x_n)$. On se sert ensuite de l'expression de $P(A; x_1, \ldots, x_n)$ pour résoudre le problème suivant. Supposons connues les expressions analytiques de m fonctions $F_k (k = 1, \ldots, m)$, représentant des grandeurs physiques, chacune dépendant de n paramètres $x_j (j = 1, \ldots, n)$ qu'il s'agit de déterminer au moyen de mesures expérimentales des fonctions F_k. L'expérience fournit pour ces mesures soit des valeurs approchées, soit des renseignements incomplets ([1]). Comment peut-on alors déterminer les valeurs les plus probables des paramètres x_j vue l'information expérimentale que l'on possède des valeurs des fonctions F_k?

Dans une Note récente ([2]) nous avons montré que la probabilité $P(A)\,dA$ pour

---

([4]) *Math. Ann.*, **126**, 1953, p. 69.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) En cristallographie par exemple on ne peut mesurer que le module des fonctions F_k (facteurs de structure).

([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 152.

qu'une fonction $F(x_1, \ldots, x_n)$ soit comprise entre A et $A + dA$ est telle que

(1) $$P(A) = \int_0^1 \delta(F - A) \prod_{j=1}^{n} dx_j.$$

La densité de probabilité dans l'espace des A; $x_1, \ldots, x_n$ est donc

(2) $$P(A; x_1, \ldots, x_n) = \delta(F - A) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[2\pi i(F - A)u]\, du.$$

Nous allons l'écrire sous une autre forme. On a l'identité

(3) $$\exp(2\pi i u F) = \exp(-2\pi^2 u^2 \overline{F^2}) \exp(2\pi i u F + 2\pi^2 u^2 \overline{F^2}).$$

On peut toujours supposer que la moyenne quadratique de F^2 est l'unité ([3]). Développons alors la seconde exponentielle du second membre de (3) selon (4) où les fonctions $\mathcal{H}_p(z)$ sont des fonctions d'Hermite (5)

(4) $$\exp(2\pi i u F + 2\pi^2 u^2) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(2\pi i u)^p}{p!} \mathcal{H}_p(F),$$

(5) $$\mathcal{H}_p(z) = (-1)^p \exp\frac{z^2}{2} \frac{d^p}{dz^p} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right).$$

A l'aide de (3) et (4) l'intégration sur u dans (2) fournit l'expression nouvelle suivante de la densité de probabilité cherchée ([4])

(6) $$P(A; x_1, \ldots, x_n) = G(A) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} \mathcal{H}_p(F)\, \mathcal{H}_p(A)$$

$$= (\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\left(-\frac{A^2}{2}\right)\left[1 + FA + \frac{1}{2!}(F^2 - 1)(A^2 - 1) + \frac{1}{3!}(F^3 - 3F)(A^3 - 3F) + \ldots\right].$$

Ici $G(A)$ est la fonction de Gauss sous sa forme dite normale. L'expression (6) intégrée sur toutes les variables x_j fournit directement la fonction de répartition $P(A)$ de la valeur A d'une fonction $F(x_1, \ldots, x_n)$. On peut ainsi évaluer les fonctions de répartition des facteurs de structure dans les différents groupes cristallographiques à centre de symétrie.

La probabilité composée $P(A_1, \ldots, A_m)\, dA_1, \ldots, dA_m$ pour que les fonctions $F_k (k = 1, \ldots, m)$, dépendant chacune de n variables $x_j (j = 1, \ldots, n)$, aient leurs valeurs comprises respectivement entre A_k et $A_k + dA_k$ est telle que ([2])

(7) $$P(A_1, \ldots, A_m) = \int_0^1 \prod_{k=1}^{m} \delta(F_k - A_k) \prod_{j=1}^{n} dx_j.$$

([3]) Sans restriction pour la généralité. Soit F' une fonction dont la moyenne quadratique diffère de l'unité. La fonction $F = F'/\sqrt{\overline{(F')^2}}$ a une moyenne quadratique égale à l'unité.

([4]) C'est aussi une nouvelle représentation de la fonction de Dirac $\delta(F - A)$.

La densité de probabilité $P(A_1, \ldots, A_m; x_1, \ldots, x_n)$ est donc un produit de formes (6)

$$
\begin{aligned}
(8) \quad & P(A_1, \ldots, A_m; x_1, \ldots, x_n) \\
& = \prod_{k=1}^{m} \left[G(A_k) \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} \mathcal{H}_p(A_k) \mathcal{H}_p(F_k) \right] \\
& = (\sqrt{2\pi})^{-m} \exp\left[-\frac{1}{2}(A_1^2 + \ldots A_m^2) \right] \\
& \quad \times \Big\{ 1 + \sum_k A_k F_k + \Big[\frac{1}{2!} \sum_k (A_k^2 - 1)(F_k^2 - 1) + \sum_{k \neq l} A_k A_l F_k F_l \Big] \\
& \quad + \Big[\frac{1}{3!} \sum_k (A_k^3 - 3A_k)(F_k^3 - 3F_k) \\
& \quad + \frac{1}{2!} \sum_{k \neq l} (A_k^2 - 1) A_l (F_k^2 - 1) F_l + \sum_{k \neq l \neq m} A_k A_l A_m F_k F_l F_m \Big] + \ldots \Big\}.
\end{aligned}
$$

Sommons (8) sur toutes les valeurs possibles des A_k et intégrons sur tous les paramètres x_j *sauf un*, par exemple x_1. Le résultat sera la fonction de répartition (5) $P(x_1)$ dont les maxima fournissent les valeurs les plus probables du paramètre x_1 vue l'information que l'on possède sur les mesures des fonctions F_k. Une application immédiate de cette remarque est la localisation des atomes dans une structure centrosymétrique à partir des données expérimentales (1). Des formules plus commodes que (8) dans le cas spécial où $F_k(x_1, \ldots, x_n) = g_k(x_1) + R_k(x_2, \ldots, x_m)$ ainsi qu'un exemple de résolution d'une structure simple seront présentés dans un mémoire. Ajoutons enfin que (8) intégré sur toutes les variables x_j fournit (7), utile dans l'étude des corrélations entre les fonctions F_k.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude du film d'injection pariétale.* Note de (*) M. Jean Berger, présentée par M. Gustave Ribaud.

Il résulte, d'expériences effectuées en soufflerie sur la distribution des vitesses dans la couche d'injection développée à la surface d'une paroi poreuse plane, que le coefficient de frottement croît de manière sensiblement proportionnelle au débit du fluide injecté.

Objet des mesures. — Il a déjà été indiqué que, lorsqu'on injecte à travers une paroi poreuse plane un fluide auxiliaire dans un écoulement permanent turbulent préétabli, on observe, dans la couche d'injection produite à la surface

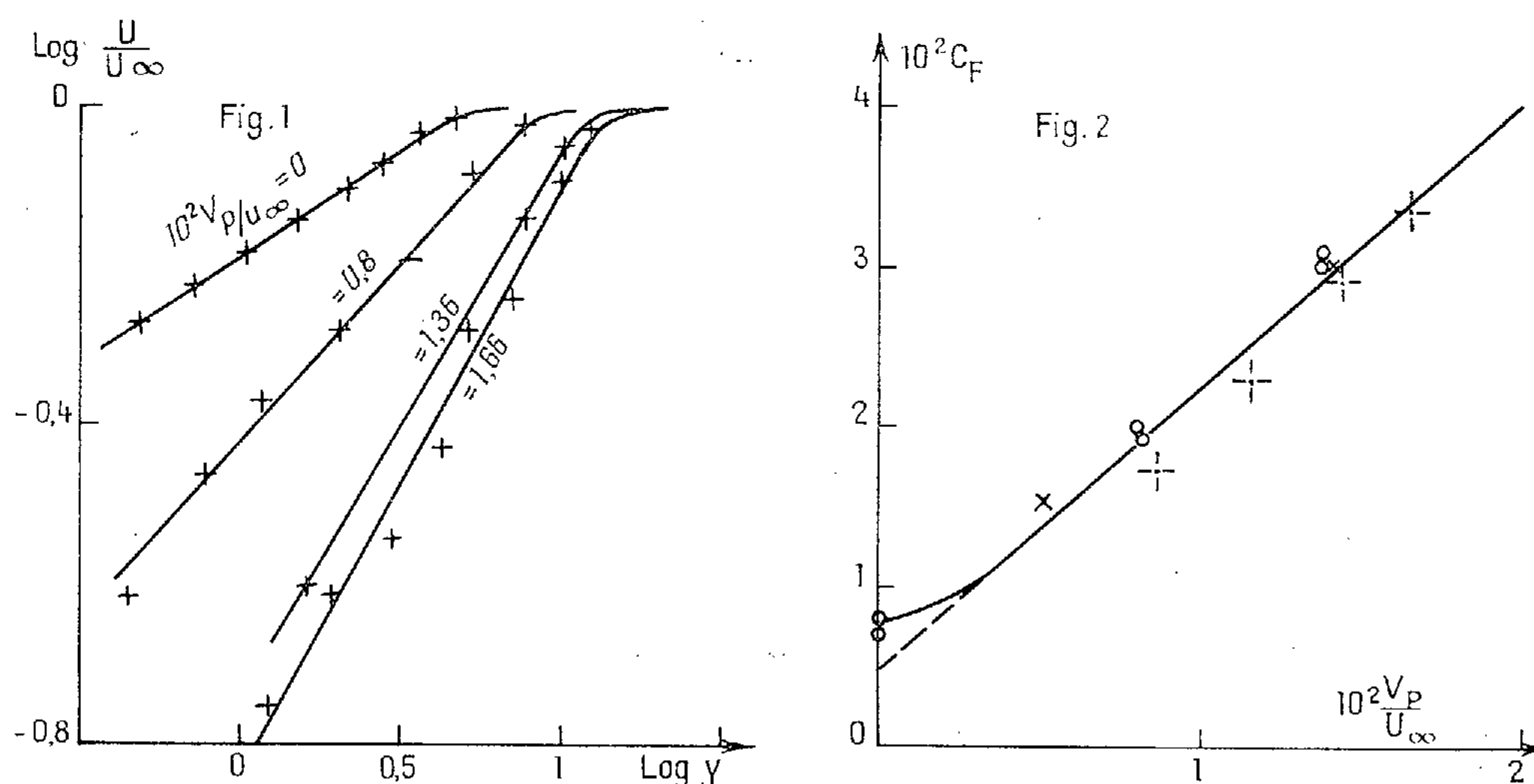
(5) A une constante de normalisation près.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

de cette paroi des répartitions de vitesses et de concentrations qui ne suivent pas la loi classique d'analogie (¹).

Les mesures qui sont rapportées ici ont pour objet de montrer que le coefficient de frottement n'est pas indépendant du débit du fluide injecté, mais qu'il croît considérablement avec lui.

Mesure des vitesses. — Les mesures ont été entreprises dans une soufflerie à refoulement où se trouvait montée une paroi poreuse plane permettant l'injection de gaz carbonique dans le courant principal. La paroi de la soufflerie était corrigée pour tenir compte du refoulement cinématique produit par l'injection, de sorte que la vitesse u_∞ du fluide principal, tout au long de la paroi poreuse, était sensiblement constante.



La figure 1 donne la répartition des vitesses obtenues pour un nombre de Reynolds de 10^6 et des débits croissants de fluide injecté. On constate que, pour un débit nul, la plaque poreuse se comporte comme une paroi rugueuse (droite de pente 0,26), ce qui n'a rien de surprenant puisqu'elle est pratiquement constituée par un empilement de petites sphères de 0,1 mm de diamètre.

Détermination du coefficient de frottement. — Le coefficient moyen de frottement C_F sur la longueur x a été calculé à partir de l'épaisseur du flux de quantité de mouvement :

$$\delta_2 = \int_0^\infty \frac{\rho}{\rho_\infty} \frac{u}{u_\infty}\left(1 - \frac{u}{u_\infty}\right) dy = C_F \frac{x}{2}.$$

Le rapport des masses spécifiques du fluide au point d'ordonnée y et du fluide au loin a été déduit des mesures de la concentration C en gaz carbonique :

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} \cong (1 + 0,5\,C).$$

(¹) J. BERGER, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 581.

Dans le cas d'un débit d'injection nul, on a trouvé que C_F était à peu près indépendant du nombre de Reynolds et avait la valeur moyenne : $0,77\ 10^{-2}$; ce résultat confirme le fait que la plaque poreuse se comporte comme une paroi rugueuse.

Lorsque le débit d'injection n'est pas nul, la perte de quantité de mouvement dans la couche d'injection équilibre, d'une part les forces de mise en vitesse du fluide injecté et d'autre part la force de frottement à la paroi proprement dite. Le coefficient C_F apparaît donc comme la somme de deux termes dont le premier doit être proportionnel au débit du fluide injecté.

La figure 2 donne les valeurs du coefficient de frottement global C_F pour des essais effectués avec des nombres de Reynolds du courant principal légèrement variables :

$$0,6 \leqq \mathrm{Re}\ 10^{-6} \leqq 1,4.$$

L'extrapolation pour un débit nul de la portion de droite représentant le coefficient de frottement en fonction du rapport de la vitesse d'émergence v_p à la vitesse du courant principal u_∞ fournit la valeur $0,45 \cdot 10^{-2}$ qui est sensiblement la valeur du coefficient de frottement en écoulement turbulent sur paroi lisse pour $\mathrm{Re} = 10^6$.

Conclusions. — 1° La plaque poreuse se comporte comme une paroi rugueuse pour un débit d'injection nul; elle se comporte comme une paroi lisse pour un débit d'injection non nul. Ce fait rejoint l'interprétation déjà suggérée de l'existence le long de la paroi d'un film de fluide injecté.

2° L'hypothèse de similitude des profils de concentrations et de vitesses ne s'accorde pas avec l'expérience.

ASTROPHYSIQUE.— *Observations photoélectriques d'étoiles avec un filtre interférentiel en coin.* Note de MM. **François Lenouvel** et **James Ring** [1], présentée par M. André Danjon.

Premiers résultats d'observation d'étoiles à travers un filtre interférentiel en coin entre 4 000 et 6 000 Å. Le type spectral se détermine facilement, les étoiles de magnitude 12 sont encore mesurables avec un télescope de 120 cm.

L'un de nous a réalisé un filtre interférentiel à couches diélectriques en forme de coin. Ce filtre est constitué par deux ensembles de six couches (sulfure de zinc-cryolithe) séparés par une couche de sulfure de zinc dont l'épaisseur correspond au second ordre. Cette couche intermédiaire permet l'usage du filtre dans un faisceau convergent. La source d'évaporation est placée au-dessus d'une des extrémités de la plaque de verre pour obtenir des couches en forme de coin. Ce filtre couvre l'intervalle 4 000 à 6 000 Å sur une longueur

(1) Avec la collaboration technique de M. José Daguillon.

de 18 cm. En chaque point, la largeur de la bande passante est de 70 Å et la transmission est de 80 %. Ce filtre est monté sur notre photomètre photoélectrique fixé au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Différents verres colorés éliminent les bandes latérales transmises par le filtre. Le manque momentané de certains verres colorés ne permet pas de mesures entre 4 350 et 4 800 Å. Les mesures d'intensité lumineuse sont faites dans six longueurs d'onde ; H δ, 4 200 ; H γ, H β, 5 085 et 5 460 Å.

En effet, la seconde partie de la nuit est réservée à l'étude de la variable AE *Aqr*, dans ces six longueurs d'ondes.

Toutes les mesures sont réduites hors de l'atmosphère et ramenées à la même intensité pour la longueur d'onde 5 460 Å.

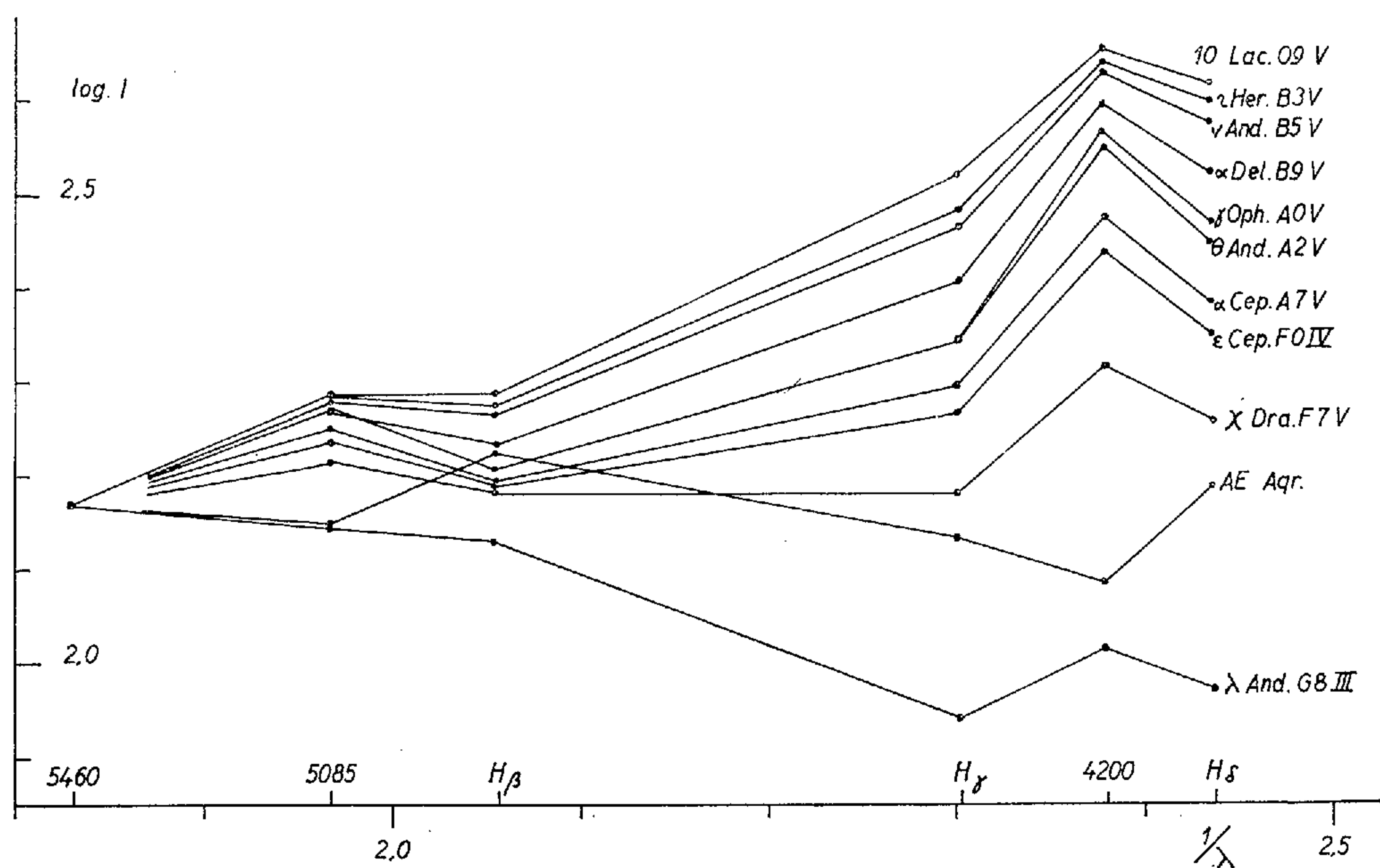


Fig. 1.

La figure 1 représente les mesures de huit étoiles de la classe V et de deux étoiles des classes III et IV. Le logarithme de la déviation est porté en ordonnées, l'inverse des longueurs d'ondes en abscisses. Des segments de droites raccordent les six mesures faites sur chaque étoile, ils facilitent la lecture de la figure mais n'ont aucun sens physique. L'ensemble des courbes est conforme aux températures des étoiles observées, la dépression due aux larges et profondes raies H δ et H γ est visible pour les types B9 et A5 de la classe V. La variation progressive de la distance des courbes de deux étoiles de types voisins (B3V et B5V par exemple) en fonction de la longueur d'onde indique la précision des mesures et la sensibilité de cette méthode d'observation. Les mesures de la variable explosive AE *Aqr*. (magnitude 11,7) sont

reportées sur la figure 1. Les déviations observées sont encore mesurables à 5 % près. Les raies de l'hydrogène apparaissent en émission et le fond continu en trois points correspond à celui d'une étoile G5; ces résultats s'accordent avec les observations spectrographiques de A. H. Joy ([2]).

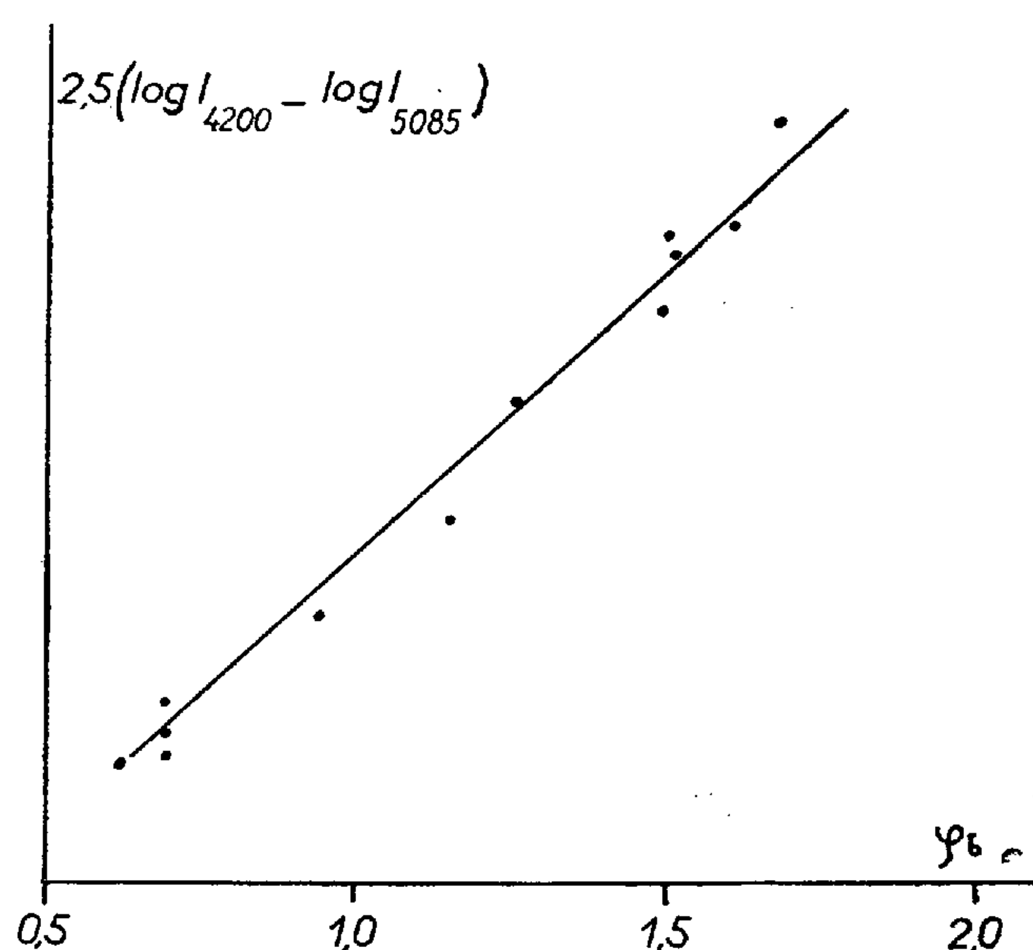


Fig. 2.

La différence des logarithmes de l'intensité pour les longueurs d'ondes 4 200 de 5 085 Å définit l'équivalent d'un gradient qui est porté en ordonnées sur la figure 2; le gradient φ_b des étoiles correspondantes est porté en abscisses. L'écart, par rapport à une relation linéaire, est de 0,02 magnitude.

RADIOASTRONOMIE. — *Observations du rayonnement galactique sur la longueur d'onde de* 33 cm. Note (*) de MM. **Jean-François Denisse, Émile Leroux** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

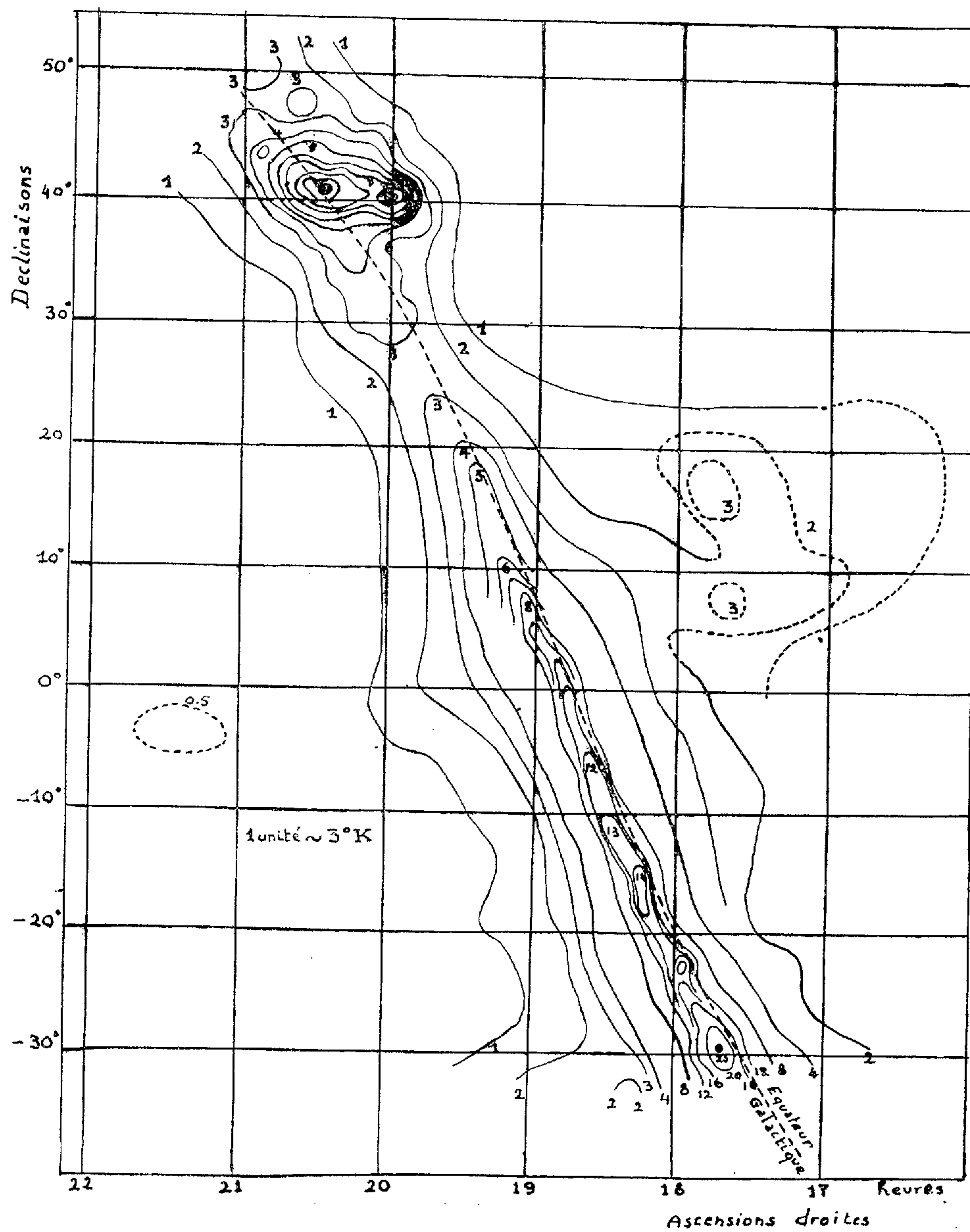
Le rayonnement émis par la Galaxie sur 33 cm de longueur d'onde a été étudié à l'aide du miroir Wurzburg du Centre National de la Recherche Scientifique installé à la station de Marcoussis (Seine-et-Oise).

La figure 1 représente une carte isophote du rayonnement reçu des régions les plus brillantes du ciel; les brillances sont exprimées en températures apparentes; l'échelle de température adoptée est encore incertaine et fait l'objet de mesures absolues actuellement en cours.

(2) Communication privée.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

Les émissions sur 33 cm, dues principalement à l'hydrogène ionisé, ont été observées tout le long de l'équateur galactique visible de Paris; jusqu'ici ce résultat n'avait été obtenu que sur des longueurs d'onde supérieures au mètre (émission des radio-sources) et sur la raie 21 cm (émissions de l'hydrogène neutre).



Ce rayonnement comprend essentiellement une bande étroite, allongée le long de l'équateur galactique et qui présente un maximum très aigu dans le Sagittaire (source n° 2) sans doute identifiable au centre galactique

lui-même. Les maxima secondaires et les irrégularités observables le long de cette bande paraissent dues aux nombreuses nébuleuses, relativement proches, visibles dans cette zone ([1]) (sources n°s 4, 5 et 9 en particulier).

Au delà de 10° de longitude galactique l'émission est faible, excepté dans le Cygne (source n° 7). Ailleurs la température apparente de la crête galactique excède rarement 10° K, par contre de vastes régions de brillance comparable s'étendent à plusieurs dizaines de degrés du plan galactique, notamment dans les régions du Sagittaire, d'Hercule, du Dragon et d'Orion.

Le tableau qui suit donne les positions des sources localisées observées au cours de cette étude; la contribution de chaque source est donnée à titre indicatif, déduction faite du fond continu superposé; cette déduction est impossible pour les sources n°s 2, 4 et 5 proches du centre galactique.

N°	α.	δ.	T.	Observations.
1......	$17^h 41^m$	7° 35′	4	Source nouvelle
2......	17 43	−29 10	–	Centre galactique
3......	17 47	16 30	4	Source nouvelle
4......	17 57	−23 00	–	Sans doute M 20 ([2])
5.....	(18 15)	(−15°, −18°)	–	Sans doute nébuleuses du groupe M 17 ([2])
6......	20 00	40° 35′	16	Cygne A (19 N 41)
7......	20 27	40 45	30	Cygne X ([3])
8......	20 35	48 00	4	Source nouvelle
9......	20 53	43 45	2	Sans doute nébuleuse Amérique du Nord
10......	20 57	50 30	4	Source nouvelle [peut-être H. B. H. n° 21 ([4])]
11......	21 27	− 3 30	2	Source nouvelle
12......	23 24	58 30	32	Cassiopée A (23 N 51)
13......	5 30	21 35	12	Taureau A (05 N 21)
14......	5 32	−5 30	6	Nébuleuse d'Orion ([2])

Parmi ces sources, trois sont identifiables aux radio-sources les plus intenses; les autres correspondent vraisemblablement à des nébuleuses galactiques; certaines (n°s 4, 9 et 14) n'ont jamais été observées sur longueurs d'onde supérieures à 21 cm; enfin, cette liste contient cinq sources qui ne semblent pas avoir été détectées jusqu'ici.

([1]) S. SHARPLESS, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 362.
([2]) F. T. HADDOCK, C. H. MAYER et R. M. SLOANAKER, *N. L. R. Report*, mars 1954.
([3]) J. H. PIDDINGTON et H. C. MINNETT, *Aust. J. Sc. Res.*, *A*, 5, 1952, p. 17.
([4]) R. HANDBURY BROWN et C. HAZARD, *M. N. R. A. S.*, 113, 1953, p. 123.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur le développement en intégrales de Fourier, des fonctions d'onde des corpuscules à spin.* Note de M. **Robert Potier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1], M. Olivier Costa de Beauregard a étudié le développement en intégrales de Fourier réciproques covariantes relativistes des solutions de l'équation de Gordon. Par la suite, le même auteur [2] a étendu ses résultats au cas de corpuscules dont les fonctions d'onde vérifient les équations de Dirac ou les équations de Kemmer. Le but de la présente Note est de montrer l'indépendance des résultats de M. de Beauregard par rapport aux équations d'onde, et de les étendre à tous les corpuscules à spin, y compris ceux à spins et masses multiples.

Un quadrivecteur $k_\lambda (\lambda = 1, 2, 3, 4)$, tel que :

$$hk_\lambda = 2\pi p_\lambda \tag{1}$$

(p_λ impulsion-énergie) étant défini, une onde plane solution du système d'équations d'onde de la particule s'écrit :

$$\psi^{(k,x)}_{m_l,s,s_3} = \zeta^{(k)}_{m_l,s,s_3} e^{ik_\lambda x_\lambda} \qquad (m_l,\ s,\ s_3 \text{ nombres quantiques de masse et de spin})$$

Les k_λ vérifient :

$$\sum_\lambda (k_\lambda)^2 + k_l^2 = 0 \tag{2}$$

(2) représente la nappe d'hyperboloïde $\mathcal{H}_l$ associée dans l'espace des k à la masse m_l, telle que :

$$hk_l = 2\pi c m_l \ (k_l = \text{pseudo-invariant}) \tag{3}$$

L'élément trilinéaire de $\mathcal{H}_l$ est le pseudo-quadrivecteur $d\eta_\lambda$.
Et on définit l'invariant $d\eta$ par :

$$k_\lambda\, d\eta = -k_l\, d\eta_\lambda \tag{4}$$

D'autre part, une famille d'hypersurfaces du genre espace σ est définie dans l'univers, d'élément trilinéaire $d\sigma_\lambda$.

Nous supposerons qu'il existe un quadrivecteur-courant $\varphi(\Psi, \Phi)$, linéaire en Ψ et en Φ, $\varphi(\Phi, \overline{\Psi})$ sera réel. $\varphi(\overline{\Psi}, \Phi)$ sera de divergence quadridimensionnelle nulle. Il sera nul si Ψ et Φ représentent des états de spin différent.

Ces conditions sont réalisées pour les quadrivecteurs que nous avons

(1) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1357.
(2) O. Costa de Beauregard, *Séminaire de Théories Physiques de M. L. de Broglie*, 1954-1955, exposé n° 1.

introduits dans nos Notes précédentes ([3]), et par les quadrivecteurs habituellement considérés.

Moyennant ces hypothèses on peut démontrer que :

$$\langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle^* = \iiint_\sigma v_\mu(\overline{\Psi}_1, \Psi_2)\, d\sigma_\mu. \tag{5}$$

D'autre part, si on pose :

$$\Psi(x) \equiv (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{\eta_l} \exp(ik_\lambda x_\lambda)\, \zeta^{(k)}_{ml,s,s_2}\, d\eta_l \tag{6}$$

et si $\Phi(x)$ est définie par une formule analogue à (10) où ζ serait changé en ω, on démontre l'égalité de Parseval généralisée :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \omega | \zeta \rangle = \iiint_\sigma v_\lambda(\overline{\Phi}, \Psi)\, d\sigma_\lambda = \iiint_{\eta_l} v_\lambda\, | \overline{\omega}^{(k)}_{ml,s,s_2}, \zeta^{(k)}_{ml,s,s_2} |\, d\eta_{l\lambda}. \tag{7}$$

Si ζ_0 est, à l'exponentielle près, une solution onde plane des équations d'onde, normée par la condition $v_4(\overline{\zeta}_0, \zeta_0) = i\varepsilon$ après un changement d'axes ramenant le corpuscule dans le système propre, ε étant à égale ± 1, on peut écrire l'intégrale de Fourier réciproque de (6)

$$\zeta = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon \zeta_0 \iiint_\sigma \exp(-ik_\mu x_\mu)\, v_\lambda(\overline{\zeta}_0\, \Psi)\, d\sigma_\lambda. \tag{8}$$

On peut définir les quatre opérateurs linéaires A_μ par les équations

$$A_\mu \Psi = \zeta_0 v_\mu(\overline{\zeta}_0\, \Psi). \tag{9}$$

Les opérateurs A_μ sont des matrices carrées, dont les éléments sont des polynomes en k_λ.

En tenant compte de (9), (8) peut s'écrire

$$\zeta = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon \iiint_\sigma \exp(-ik_\lambda x_\lambda)\, A_\mu \Psi\, d\sigma_\mu. \tag{10}$$

Généralisons la fonction singulière de Stueckelberg-Schwinger. Soit donc :

$$D_{(x)} \equiv (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{\eta_l} \varepsilon \exp(ik_\lambda x_\lambda)\, d\eta_l \qquad \text{(sommation sur } l\text{)}. \tag{11}$$

On démontre alors la formule

$$\psi_{(x)} = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{\sigma'} A_\mu(-i\partial_\nu) D(x - x') \psi(x')\, d\sigma'_\mu \qquad \left(\text{où } \partial_\nu = \frac{\partial}{\partial x_\nu}\right). \tag{12}$$

Les formules que nous avons obtenues sont covariantes relativistes et résolvent bien, dans le cas général, le problème abordé par M. Costa de Beauregard ([1]).

([3]) R. Potier, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 855 et 1076.

On remarque que l'obtention de nos résultats ne nécessite aucune hypothèse sur les équations d'onde, à part $\operatorname{div}_4 v(\overline{\Phi}, \Psi) = 0$.

Les expressions de v_λ et de A_μ devront, bien entendu, être calculées dans chaque cas particulier.

ÉLECTRONIQUE. — *Effet de résonance électronique dans les tubes à champs électrique et magnétique croisés.* Note (*) de MM. **William Willshaw**, **Georges Mourier** et **Georges Guilbaud**, présentée par M. Camille Gutton.

Dans les tubes à onde progressive, utilisant une ligne à structure périodique, on ne considère en général que l'interaction du faisceau avec un seul harmonique d'espace.

Le régime étudié est caractérisé par le fait que la vitesse des électrons v_e et la vitesse de phase ω/Γ_n sont voisines : la phase du champ de l'harmonique d'ordre n varie peu pour les électrons, les vitesses H. F. relativement très faibles conduisent à des déplacements H. F. relativement importants parce qu'elles ne changent pas de signe le long du parcours dans le tube.

La condition de synchronisme avec l'harmonique n :

(1)
$$v_e \simeq \frac{\omega}{\Gamma_n}, \qquad \omega - \Gamma_n v_e \simeq 0$$

ne peut être remplie simultanément pour deux harmoniques d'espace. Le champ d'un autre harmonique d'espace k varie pour les électrons à la fréquence $\omega - \Gamma_k v_e$ et conduit normalement à des déplacements très faibles, sauf si ceux-ci peuvent osciller sur leur trajectoire à une fréquence de résonance $\omega_r/2\pi$, ce qui est généralement le cas (condition de stabilité du faisceau) et si cette fréquence est égale à $(\omega - \Gamma_k v_e)/2\pi$.

On a alors

(2)
$$|\omega - \Gamma_k v_e| \simeq |\omega_r|.$$

Pour la même amplitude de déplacement H. F., le régime de synchronisme excite une vitesse H. F. proportionnelle à $\omega - \Gamma_n v_e \simeq 0$, et le régime de résonance, une vitesse proportionnelle à ω_r. Dans le dernier cas, les électrons acquièrent donc de l'énergie cinétique et le rendement est plus bas que dans le régime normal.

Γ_n et Γ_k ne sont pas indépendants. Si p est le pas de la ligne, ψ_0 l'angle de phase entre deux cellules

(3)
$$\Gamma_{m,k} = \frac{\psi_0 + 2(m, k)\pi}{p}.$$

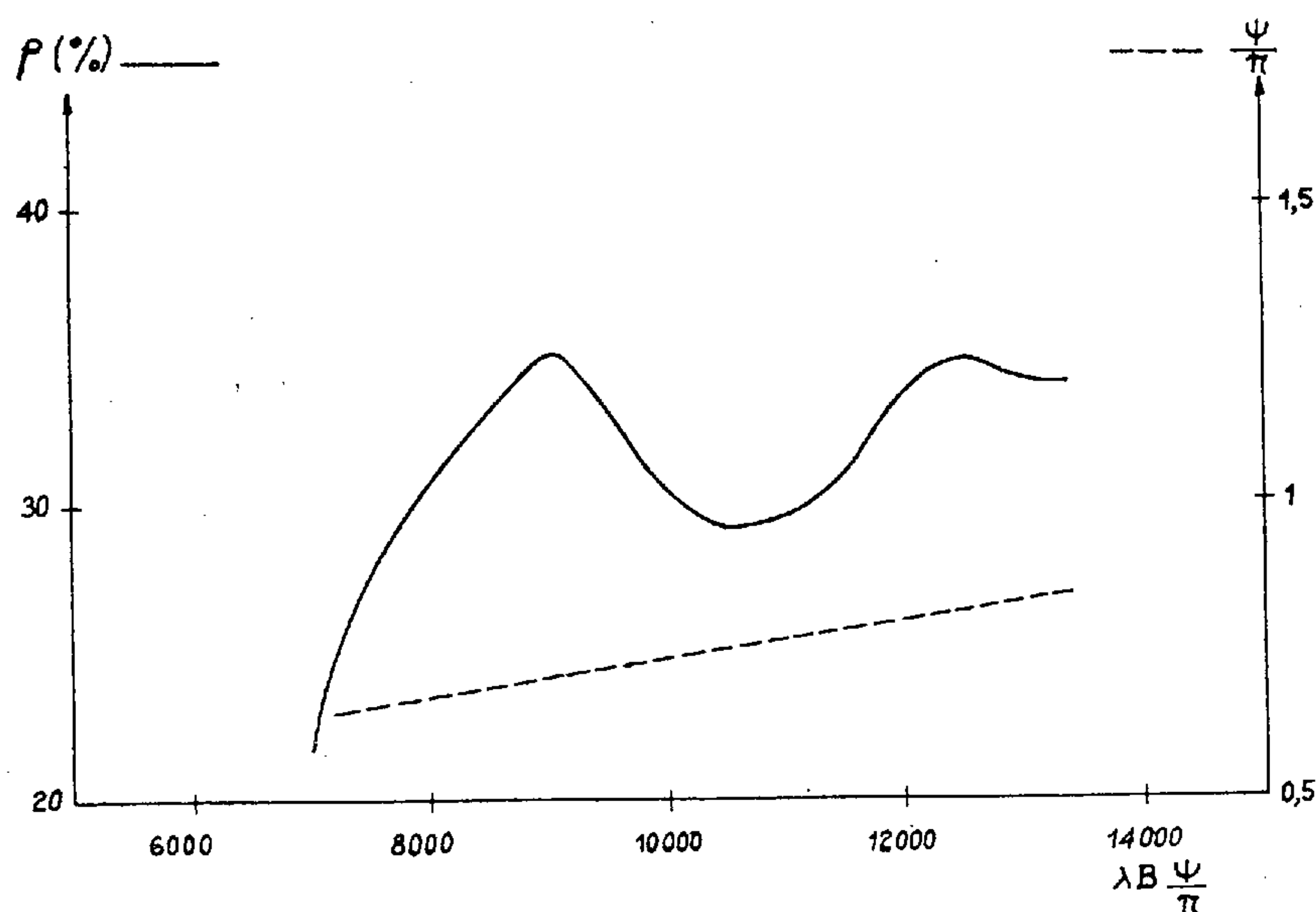
(*) Séance du 8 décembre 1954.

La condition pour que le phénomène de résonance [éq. (2)] perturbe le fonctionnement normal du tube [éq. (1)] s'écrit d'après [1], [2], [3] et [4] :

$$\lambda B = (n - k)\frac{\pi}{\psi_0 + 2\pi n} \times 21\,400 \text{ gauss.cm.} \tag{5}$$

Pour cette valeur de λB, le mécanisme de résonance utilise l'harmonique d'espace k dont l'amplitude est proportionnelle à celle de l'harmonique n, et dont l'intensité est grande puisqu'elle est excitée par le régime (1) à grand rendement. Le mécanisme de résonance a alors pour effet une diminution notable du rendement.

La relation (4) est également valable pour un système cylindrique.



Le phénomène n'est réellement défavorable que si l'intensité de l'harmonique k est très grande, par exemple, avec le mode $k = 0$ du circuit dit « rising sun » [1] ou de la ligne interdigitale. L'harmonique qui interagit normalement est l'harmonique $n = \pm 1$. Comme, pour ces deux circuits, on a l'habitude de prendre $\psi = \psi_0/2$ entre les extrémités d'une demi-cellule, l'équation (5) s'écrit

$$\lambda B = \frac{\pi}{\psi} \times 10\,700 \text{ gauss.cm.} \tag{6}$$

La théorie esquissée ci-dessus ne fait pas dépendre la valeur de λB_{min} du nombre de segments du magnétron [2] mais seulement du mode d'oscillation.

---

(1) G. B. Collins, *Microwave Magnetron*.

(2) J. C. Slater, *Rapport du Radiation Laboratory*, n° 5, p. 55.

Ceci est confirmé par une série de mesures effectuées sur des tubes « Carcinotrons ». La figure 1 montre la variation du rendement lorsque l'on parcourt la bande d'accord électronique.

On a porté les valeurs de ψ/π de façon à montrer que la relation

$$\lambda B = 10\,700 \text{ gauss.cm}$$

admise jusqu'ici, n'est pas remplie au minimum de rendement.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Évaluation du moment quadrupolaire nucléaire de* ^{14}N. Note de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons d'utiliser la fonction d'onde électronique de la molécule HCN, que nous avons obtenue [1] par la méthode des champs « self consistent », pour évaluer le moment quadrupolaire nucléaire Q de ^{14}N. Nous conserverons les notations précédemment employées.

Le gradient du champ électrique $q_e = \partial^2 V/\partial z^2$ créé au voisinage du noyau de l'azote par les électrons prend la forme

$$q_e = -2e \sum_{pqi} (p, q)\, C_{pi}\, C_{qi}, \tag{1}$$

en posant

$$(p, q) = \int \chi_p \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \chi_q \, d\tau.$$

Nous avons calculé chacune de ces intégrales en développant [2] les fonctions χ_p et χ_q en harmoniques sphériques autour du noyau de l'azote, puis en intégrant numériquement les fonctions radiales. Nous avons constaté qu'il était nécessaire d'intégrer jusqu'à plus de 1 Å du noyau pour obtenir une bonne précision. Nous obtenons :

$(1,1) = 0{,}0878$, $(3,3) = 0{,}0347$, $(3,5) = 0{,}0127$, $(3,6) = 0{,}0092$,
$(3,7) = -0{,}0029$, $(4,4) = 0{,}0831$, $(4,5) = 0{,}0268$, $(4,6) = 0{,}0118$,
$(4,7) = -0{,}2203$, $(5,5) = -0{,}5106$, $(5,6) = 0{,}0400$, $(5,7) = -0{,}3808$,
$(7,7) = 1{,}8581$, $(8,8) = (10,10) = 0{,}3924$,
$(9,9) = (11,11) = -0{,}9290$, $(8,9) = (10,11) = 0{,}0137$.

La relation (1) donne ainsi $q_e = -(3{,}9076)e$ (en prenant le premier rayon de Bohr comme unité de longueur).

A une distance du noyau de l'ordre de h/mc, notre fonction d'onde cesse d'être valable, la perturbation relativiste se manifestant d'abord par le couplage spin-orbite. Il ne nous a pas paru possible d'étudier la fonction d'onde à

(1) A. Bassompierre, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1298.
(2) M. P. Barnett et C. A. Coulson, *Trans. Roy. Soc.* (London), A 243, 1951, p. 221.

l'intérieur de cette sphère, en particulier parce que le champ n'y est pas central. L'étude faite par Barnes et Smith ([3]) sur le spectre de l'azote nous montre que l'erreur ainsi introduite sur q_e ne doit pas dépasser quelques centièmes.

Pour évaluer le gradient du champ électrique créé par les noyaux de l'hydrogène et du carbone nous avons tenu compte des vibrations de la molécule. Celles-ci s'effectuant à des fréquences au moins 10^6 fois plus grandes que la fréquence hertzienne qui manifeste expérimentalement le couplage quadrupolaire, nous pouvons prendre une valeur moyenne du gradient. L'étude des modes normaux de vibration ([4]) montre qu'à la température ordinaire il suffit de considérer les vibrations résiduelles du zéro absolu correspondant, approximativement, à une rotation de la liaison CH par rapport à CN. Nous trouvons ainsi que le gradient créé par les noyaux est $q_n = (1,1781)e$. Le gradient de champ électrique total auquel est soumis le noyau d'azote est donc

$$q = q_e + q_n = -(2,7295)e.$$

Le gradient créé par les électrons étant beaucoup plus grand que celui créé par les noyaux, il n'y a pas d'effet de différenciation, ce qui assure une bonne précision pour la détermination de q.

A température élevée l'anharmonicité des vibrations de la liaison CN pourrait modifier considérablement le gradient. Nous avons négligé l'influence des vibrations sur la structure électronique, parce que l'étude des fonctions d'onde montre que les électrons sont fortement concentrés sur le groupement CN et sont par conséquent assez peu entraînés par les rotations de faible amplitude de l'hydrogène.

Simmons, Anderson et Gordy ([5]) ont trouvé expérimentalement que le couplage quadrupolaire eqQ de ^{14}N dans la molécule HCN est égal à $-4,58$ MHz. Nous en déduisons $Q = +(0,0071).10^{-24}$ cm². Cette valeur est notablement plus petite que celle précédemment proposée par Townes et Dailey ([6]) ($0,02.10^{-10}$ cm²).

D'après le diagramme de Townes ([7]), ^{14}N se plaçant avant le nombre magique 8, il paraît satisfaisant que la valeur de son moment quadrupolaire soit petite et positive. Suivant le modèle des couches, la configuration des 7 protons, de même que celle des 7 neutrons, serait $s_{1/2}^2 p_{3/2}^4 p_{1/2}$ et le moment quadrupolaire serait dû seulement au proton $p_{1/2}$, donc nul. La valeur de Q

([3]) *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 95.
([4]) W. G. Penney et G. B. B. M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc.* (London), 156, 1936, p. 654.
([5]) *Phys. Rev.*, 77, 1951, p. 77.
([6]) *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 782.
([7]) Townes, Foley et Low, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1415.

que nous proposons étant petite, il nous semble possible de l'attribuer seulement à une perturbation de l'état du proton $p_{1/2}$ dû au couplage avec le neutron $p_{1/2}$.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La désintégration de* $^{105}_{45}$Rh.

Note (*) de Mme **Jeanne Laberrigue-Frolow**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les mesures du spectre β^- de $^{105}_{45}$Rh (36 h) indiquent une forme simple et permise avec $E_{\beta \max} = (0,570 \pm 0,1)$ MeV (1), (2).

Mais l'existence certaine (3), (4), (5) d'un rayonnement γ de $\sim$320 keV, accompagant la désintégration β^- de $^{105}_{45}$Rh, et des mesures de coïncidences β-γ (1), (5) indiquent sa complexité : la seconde composante du spectre β^- ayant une limite supérieure d'énergie $\sim$260 keV et une intensité variant de 3 à 10 % suivant les auteurs, conduit au niveau excité de 320 keV du $^{105}_{46}$Pd.

Ce niveau de 320 keV ne se retrouve pas dans la désintégration par capture de $^{105}_{47}$Ag (*fig.* 1) qui met en évidence l'existence dans $^{105}_{46}$Pd, en particulier d'un niveau à 62,5 keV de spin et de parité tels qu'une transition β^- de $^{105}_{45}$Rh à ce niveau devrait être au moins aussi probable que les transitions indiquées.

Les études de (1) et (2) étaient faites avec des sources épaisses : 0,7 mg/cm², sur support de 1,4 mg/cm² pour (1) et 15 mg/cm² pour (2), ce qui peut être une cause de déformation du spectre β^- dont l'énergie maximum est relativement peu élevée ($\sim$570 keV).

Il était donc intéressant d'étudier, avec de meilleures conditions expérimentales le spectre β^- de $^{105}_{45}$Rh.

C'est pourquoi, j'ai effectué cette étude à l'aide du spectrographe à lentille magnétique type Slätis-Siegbahn du laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France.

L'ouverture des diaphragmes utilisée correspondait à une résolution de 2 %. La fenêtre du compteur avait une épaisseur de 120 μg/cm².

Le Rh utilisé provenait de la désintégration β^- de $^{105}_{44}$Ru (4,4 h) obtenu par irradiation de Ru à la pile de Châtillon.

Il en était extrait sous forme de nitrate de rhodium. La source, déposée sur un support de LC 600 (d'épaisseur $\sim$10 μg/cm²) avait 2 mm de diamètre et une masse superficielle $<$ 50 μg/cm².

(*) Séance du 20 décembre 1954.

(1) Duffield et Langer, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 203.

(2) Scoville, Fultz et Pool, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1046.

(3) Mandeville et Shapiro, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 953.

(4) G. E. Boyd, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 578.

(5) C. Levi et L. Papineau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1407.

La figure 2 reproduit le spectre β^- relevé dans ces conditions. Les raies observées correspondent à la conversion dans les couches K et L d'un rayonnement γ d'énergie $E_\gamma = 310 \pm 5$ keV. Aucune raie correspondant à un γ de 62,5 keV n'a été observée.

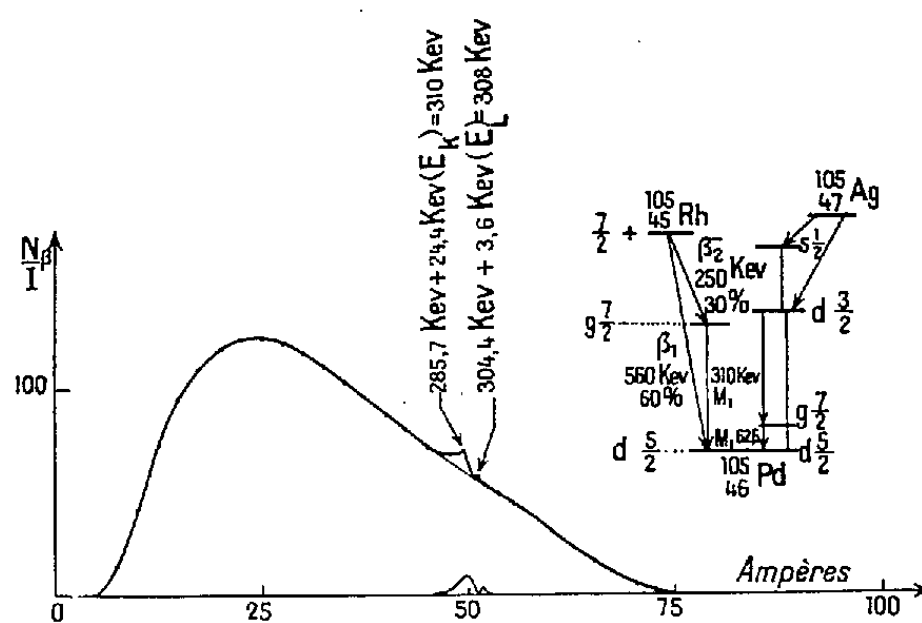


Fig. 2. Fig. 1.

Fig. 1. — Schéma de niveaux de ${}^{105}_{46}$Pd.
Fig. 2. — Spectre β^- de ${}^{105}_{45}$Rh.

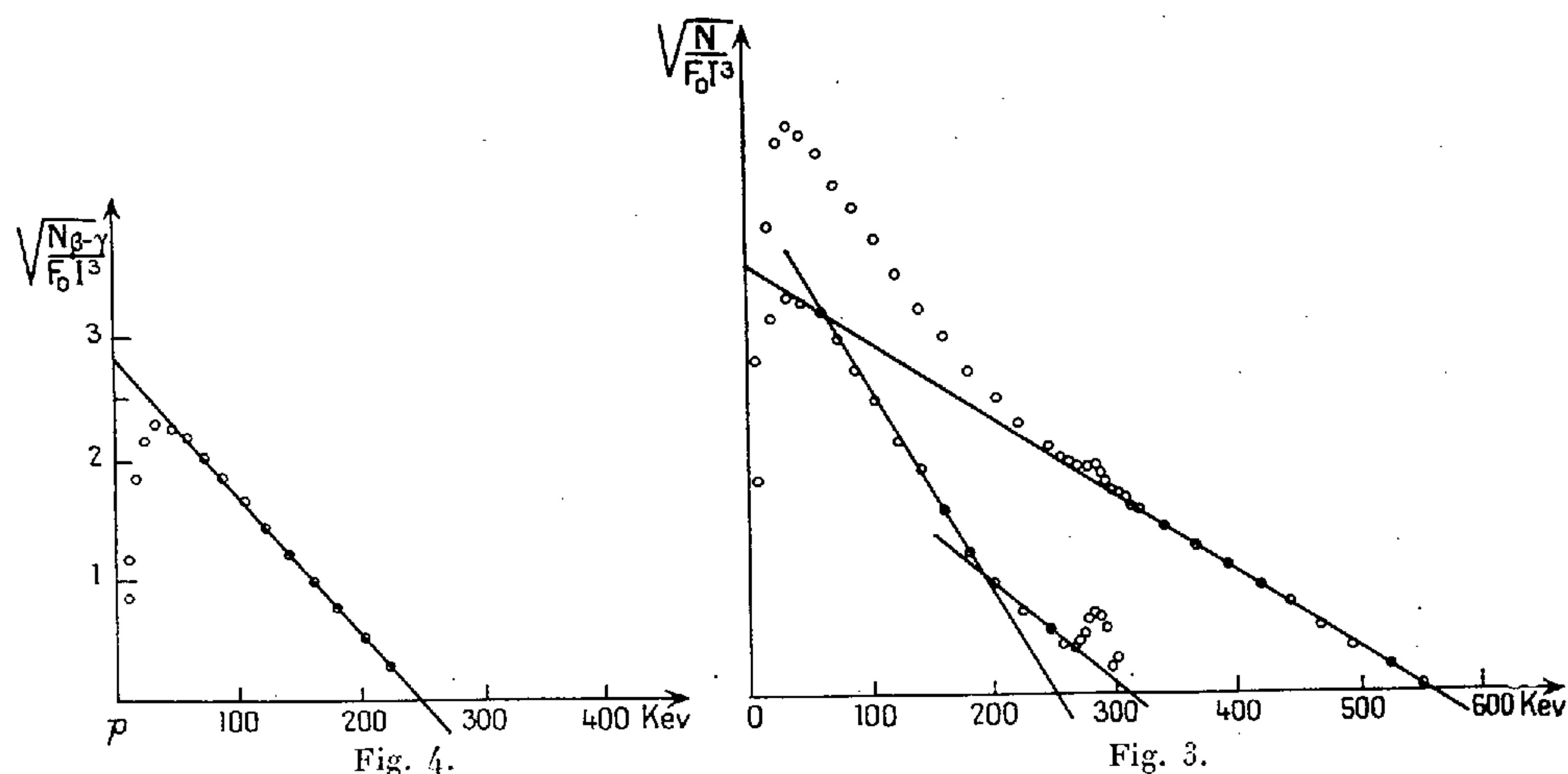


Fig. 4. Fig. 3.

Fig. 3. — Analyse de Fermi du spectre β^- de ${}^{105}_{45}$Rh.
Fig. 4. — Droite de Fermi du spectre de coïncidences $\beta - \gamma$ de ${}^{105}_{45}$Rh.

L'analyse de Fermi du spectre β^- indique $E_{\beta_{max}} = 560 \pm 5$ keV (*fig.* 3) et met en évidence sa complexité. Il est très difficile en ne connaissant pas l'énergie du γ suivant la deuxième composante β^- de faire la décomposition de la courbe de Fermi : les raies de conversion masquant complètement la fin de cette composante.

En prenant $E_{\beta_2 max} = 560 - 310 = 250$ keV on obtient les intensités partielles

$$I_{\beta_1^-} \simeq 60\,\%, \qquad I_{\beta_2^-} \simeq 30\,\%.$$

Le coefficient de conversion du γ de 310 keV est dans ces conditions : 1,8 ± 0,6 % et indique un M_1 (ou un E_2).

Le spectre de coïncidences $\beta - \gamma$ relevé avec le montage décrit dans (6), mais avec une distance source cristal : 5 mm (les γ étant sélectionnés de façon à ne pas compter les X) indique $E_{\beta_2 max} = 247 \pm 5$ keV et une forme permise (*fig.* 4).

L'évaluation de l'efficacité γ à l'aide du spectre de coïncidences $\beta - \gamma$ de $^{203}_{80}$Hg conduit à une intensité de ~ 25 % pour cette composante et à un coefficient de conversion $\sim 2,4$ %.

Le spectre γ étudié à l'aide d'un spectromètre à scintillations (cristal de INa(Tl) de 2,5 cm de diamètre et 7 mm de hauteur) indique, en plus du γ de 310 ± 10 keV la présence du rayonnement X de $^{105}_{46}$Pd identifié à l'aide du rayonnement X de ^{109}Ag et confirme la conversion du γ de 310 keV.

L'étude de la région de 62,5 keV permet d'affirmer qu'il y a moins de 10^{-3} γ de cette énergie par désintégration.

Les spectres β^- partiels ayant tous deux une forme permise et des $\log ft \simeq 5,7$ et 5, les indications les plus probables sur les spin et les parités des niveaux sont celles de la figure 1. Le spin 5/2 du niveau fondamental de $^{105}_{46}$Pd est une valeur mesurée.

Si le niveau de 62,5 keV existe réellement dans $^{105}_{46}$Pd avec le spin et la parité indiqués, ce noyau aurait effectivement des niveaux pouvant relever de deux systèmes d'excitation indépendants (7).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du schéma de désintégration de* ^{133}Ba. Note de M. **Michel Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude par spectrométrie γ en coïncidence a permis de préciser la nature du schéma de désintégration de ^{133}Ba. La capture électronique se fait principalement par capture L. On obtient capt.L/capt.K ≥ 9 ce qui conduit à une énergie maximum de 40 keV correspondant à une transition permise.

L'étude déjà effectuée en spectrométrie γ simple du rayonnement émis par ^{133}Ba (10 ans) étant partiellement en désaccord avec celle de Hayward et al. (1), nous avons repris l'étude de ^{133}Ba par la méthode des coïncidences. Nos résultats en bon accord avec les précédents (2) conduisent au schéma de désintégration représentée sur la figure 1.

Les mesures en spectrométrie γ directe ont été reprises en utilisant un cristal

(6) N. Marty, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 12 et 60 S.

(7) L. K. Peker et L. A. Sliv, *Isv. Akad. Naouk*, *S.S.S.R.*, 17, 4, 1953, p. 411.

(1) R. W. Hayward, D. D. Hoppes et H. Ernst, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 916.

(2) M. Langevin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1310.

de NaI(Tl) dont la face avant était séparée de la source par une épaisseur de 1/10e de millimètre d'aluminium. La source étant sans entraîneur l'absorption des différents rayonnements émis est rendue ainsi négligeable.

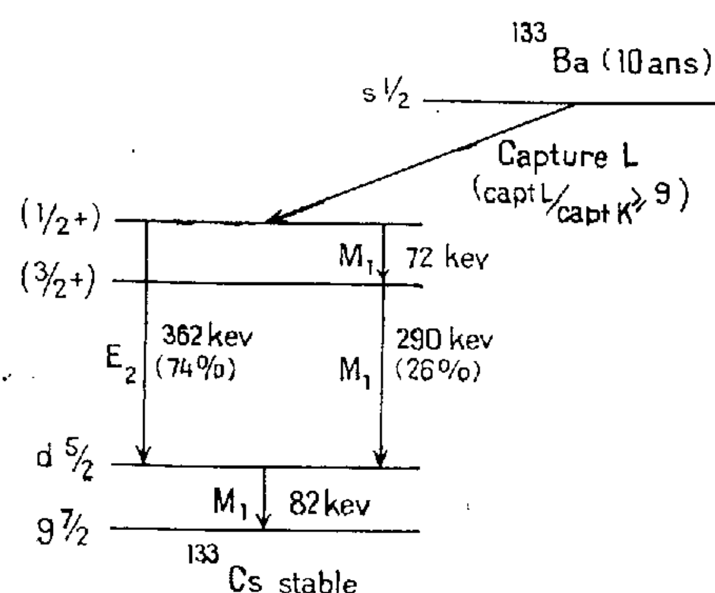


Fig. 1

La comparaison des intensités des rayonnements de 362 et 290 keV, compte tenu de l'efficacité du cristal, permet de donner un rapport d'embranchement de 74 % pour le γ de 362 keV et de 26 % pour la cascade 72 et 290 keV. On peut de plus par comparaison avec l'intensité des rayonnements γ de 72 et 82 keV donner les valeurs suivantes pour les coefficients de conversion de ces deux rayonnements : $\alpha_{\text{tot}\,(72\,\text{keV})} = 2,9$ et $\alpha_{\text{tot}\,(82\,\text{keV})} = 1,85$.

La comparaison de ces valeurs avec les valeurs théoriques ([3]) permet d'attribuer à ces transitions le caractère dipolaire magnétique ($\alpha_{\text{K}\,(72\,\text{keV})} = 2,6$ et $\alpha_{\text{K}\,(82\,\text{keV})} = 1,6$).

Les expériences en coïncidence ont été effectuées en utilisant deux spectromètres γ ([4]) avec un temps de résolution de $3 10^{-7}$ s. Le rayonnement γ de 290 keV est en coïncidence avec les rayonnements de 82 et 72 keV (*fig.* 2). On peut ainsi préciser l'énergie de ce dernier rayonnement à une valeur de 72 ± 2 keV compatible avec la valeur de 73 keV précédemment signalée. Le rayonnement γ de 362 keV est en coïncidence avec le rayonnement de 82 keV (*fig.* 3); la comparaison des intensités du rayonnement X corrigé de l'effet Auger et des rayonnements γ de 72 et 82 keV permet d'obtenir la valeur $\alpha_{\text{K}\,(72\,\text{keV})} = 2,4$, valeur compatible avec une transition magnétique dipolaire. Si l'on admet la valeur théorique de $\alpha_{\text{K}\,(82\,\text{keV})} = 1,6$ on obtient de plus une valeur très faible (10 %) pour la contribution de la capture électronique au rayonnement X_K de 31 keV. Ceci est confirmé par la comparaison des intensités obtenues en spectrométrie γ directe compte tenu des coefficients théoriques de conversion dans la couche K des différents rayonnements détectés.

([3]) M. E. Rose et al., *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 79.

([4]) M. Langevin, G. Allard et G. Corbé, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 691.

On peut donc en déduire que la capture électronique se fait principalement par capture L, l'incertitude sur la valeur de α_K(82 keV) n'excluant pas la possibilité d'une capture L totale.

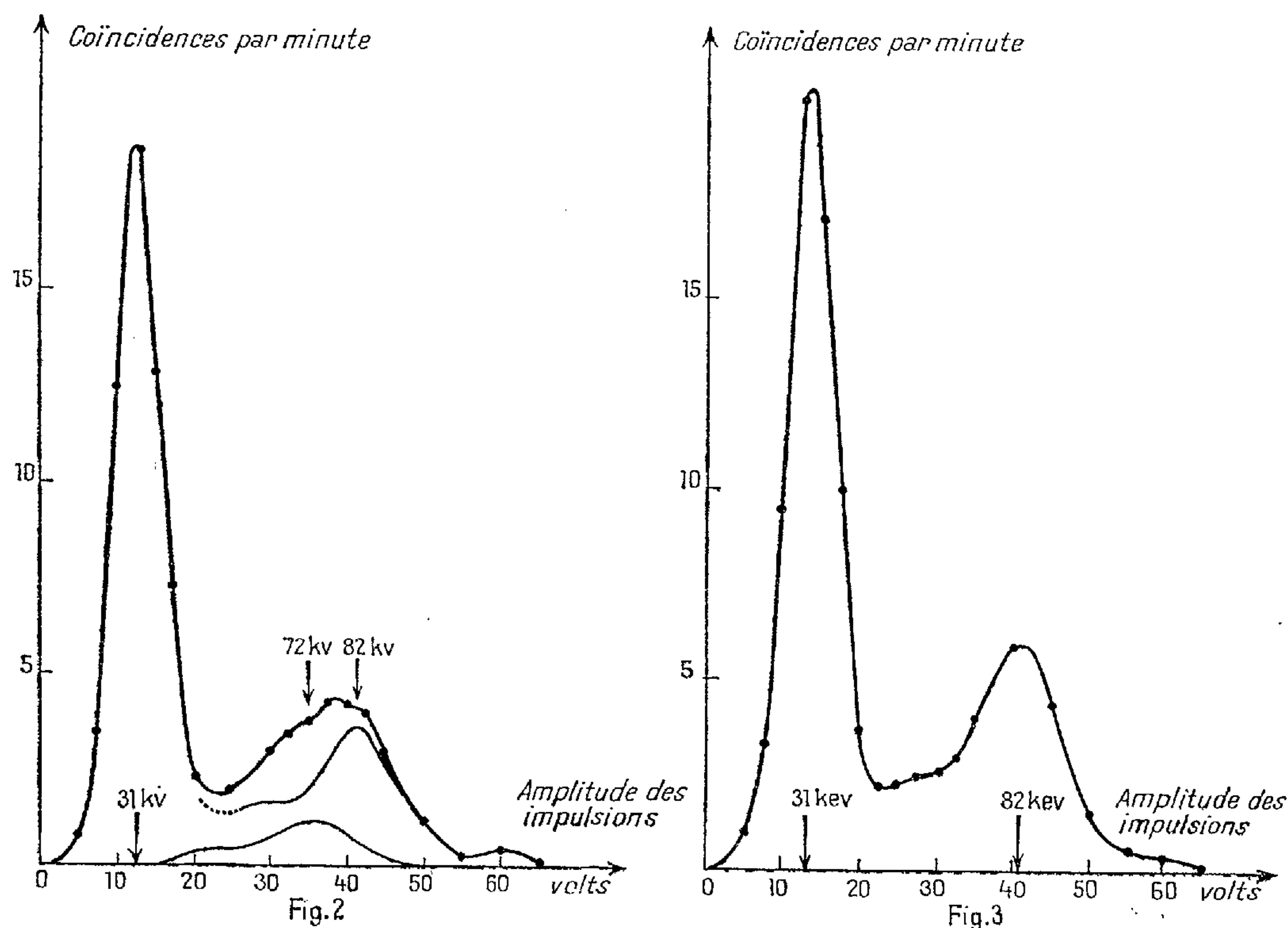


Fig. 2 Fig. 3

On a dans ces conditions capt. L/capt. K $\geq$ 9 ce qui correspond (5) à une valeur maximum de 40 keV pour l'énergie de la transition par capture électronique soit un log *ft* 5,6 correspondant à la transition permise indiquée par le schéma de désintégration.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration de* ^{203}Hg.

Note de Mme **Nadine Marty**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Énergie maxima du spectre β 214 $\pm$ 2 keV; limite d'intensité du spectre β au niveau fondamental $I < 4.10^{-5}$ de l'intensité du spectre de 214 keV; coefficients de conversion du photon de 279 keV, $\alpha_K = 0,205 \pm 0,01$, K/L = 3,15 $\pm$ 0,15, L/M = 4,5 $\pm$ 1,5, donnant pour le photon un mélange $M_1 + E_2$ (30 % M_1, 70 % E_2).

L'étude de la désintégration de ^{203}Hg dont le schéma est représenté sur

(5) M. E. Rose et J. L. Jackson, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1540.

la figure 1, bien qu'ayant donné lieu à un grand nombre de travaux ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), laissait en suspens plusieurs points :

1° La détermination de la forme du spectre au voisinage de son énergie maxima (205 à 219 keV) masqué par la raie de conversion K du photon de 279 keV.

2° La mise en évidence du spectre aboutissant au niveau fondamental pour lequel une limite d'intensité de 1 % par rapport au spectre de 214 keV avait été donnée.

3° Le coefficient de conversion α_K du photon de 279 keV pour lequel les mesures plus anciennes donnaient des valeurs de 0,23 à 0,20 ([1]) et 0,19 ([2]) alors que les mesures récentes donnaient respectivement 0,154 et 0,141 ; ces dernières valeurs ne permettaient pas de constituer le mélange $M_1 + E_2$ correspondant à la transition de 279 keV avec les mêmes proportions de constituants que celles données par le rapport K/L (~ 3). La détermination de α_K était d'autre part importante en raison de l'utilisation du photon de 279 keV et de la raie X associée pour l'étalonnage en efficacité des compteurs à scintillations.

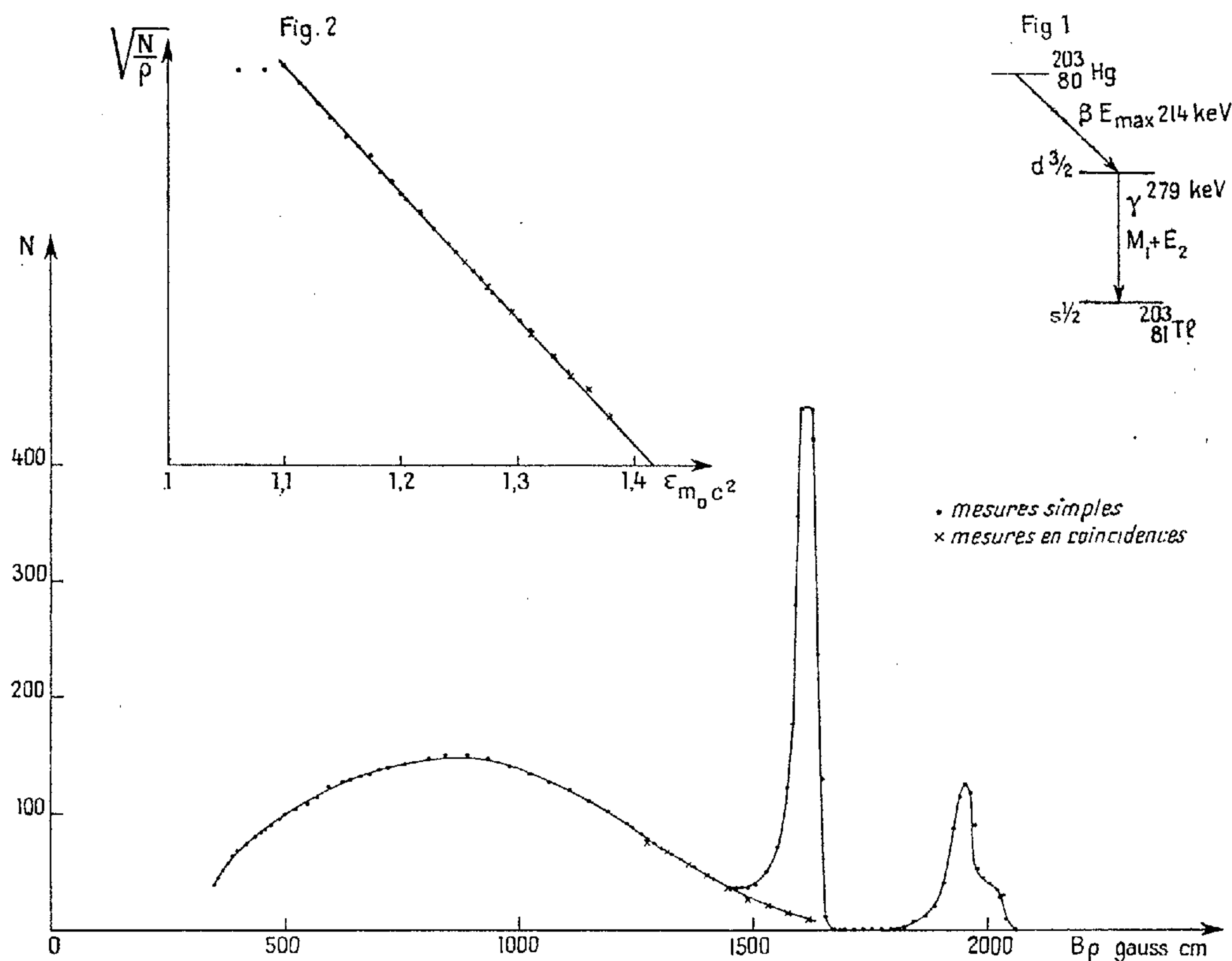
4° Un niveau de 220 keV mis en évidence par excitation coulombienne avait été signalé comme possible dans ^{203}Tl ([5]).

Nous avons repris l'étude de ^{203}Hg à l'aide de sources préparées par irradiation aux neutrons lents à la pile P_2 de Saclay de HgO, puis déposées par M. Chemla sous forme d'une couche mince et régulière de Hg métallique par sublimation à l'air de HgO ([6]). Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre β Slätis Siegbahn seul ou monté en coïncidence avec un spectromètre à scintillation ([7]). Le compteur β du spectromètre avait une fenêtre de formvar de 120 μg/cm^2.

1° La figure 2 représente les résultats obtenus pour le spectre β et les raies de conversion du photon de 279 keV; les mesures du spectre ont été faites avec une source de 2 mm de diamètre, les mesures en coïncidences avec une source de 4 mm de diamètre. Le tracé de la droite de Kurie correspondante donne une énergie maximum de 214 ± 2 keV et montre que le spectre a une forme permise depuis 195 keV jusqu'à 60 keV; au-dessus de 195 keV les mesures en coïncidence étaient peu précises en raison du grand nombre de coïncidences fortuites dues à la raie de conversion K; les mesures au-dessous de 60 keV étaient

([1]) J. M. Hollander, I. Perlman et G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1953, p. 564.
([2]) H. W. Wilson et S. C. Curran, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 762.
([3]) S. Thulin et K. Nybö, *Ark. för Fys.*, Bd 7, n° 22, p. 289.
([4]) A. H. Wapstra, D. Maeder, G. J. Nijgh et L. Th. Ornstein, *Physica*, 20, 1954, p. 169.
([5]) N. P. Heydenburg et G. M. Temmer, Communication privée.
([6]) G. Charpak et M. Chemla, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 490,
([7]) N. Marty, Communication à la Société de Physique, 14 mai 1954.

entachées d'erreur par suite de l'absorption dans la source. La valeur correspondante de $\log ft$ est 6,46 indiquant pour le spectre β une transition interdite d'ordre 1 $\Delta J = 0, 1$ oui.



2° Des mesures faites avec une source très intense obtenue par sublimation et dont l'intensité était comparée à l'aide d'un spectromètre γ à scintillations à celle d'une source moins intense utilisable pour l'étude du spectre β aboutissant au niveau excité de 279 keV montre que le spectre β aboutissant au niveau fondamental de ^{203}Tl a une intensité inférieure à 4.10^{-5} du spectre aboutissant au niveau excité; cela conduit à des valeurs de $\log ft > 12$ ou $\log(W_0^2 - 1) ft > 12,5$ (suivant que l'on considère le spectre comme ayant une forme permise ou une forme α). Cette interdiction très forte ne pourrait s'expliquer que par des différences très importantes entre les configurations ou les formes des noyaux de l'état fondamental de ^{203}Hg et ^{203}Tl.

3° Les valeurs des coefficients de conversion ainsi mesurés sont

$$\alpha_K = 0,205 \pm 0,01, \qquad \frac{K}{L} = 3,15 \pm 0,15, \qquad \frac{L}{M} = 4,5 \pm 1,5.$$

Les résultats obtenus pour α_K et K/L conduisent à considérer la transition

de 279 keV comme un mélange $M_1 + E_2$ constitué par 30 % de M_1 et 70 % de E_2.

4° Aucune raie de conversion d'intensité supérieure à 3 % de la raie de conversion K du photon de 279 keV n'a été trouvée entre 12 et 160 keV.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Le spectre des rayons* γ *du* $^{102}_{45}$Rh. Note (*) de MM. **Daniel Bès** et **Horacio Bosch**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons entrepris à la Commission Nationale de l'Énergie atomique à Buenos-Aires (Argentine) l'étude du spectre γ du ^{102}Rh au compteur à scintillations suivant une suggestion de MM. Bouchez et Teillac de l'Institut du Radium de Paris. Le spectromètre est constitué par un cristal de NaI (Tl) de 2,5 cm de diamètre et de 2,5 cm d'épaisseur, un photomultiplicateur « EMI 6262 » (45$^{\mu}$ A/lm), un amplificateur linéaire construit au service d'électronique par MM. Franz et Pinasco ([1]) et un discriminateur à un canal « Atomic, model 510 ». Nous avons vérifié qu'on observait avec une source de ^{137}Cs, le rayonnement X de réarrangement sans être gêné par le rayonnement γ de 662 kV.

La source a été préparée à l'Institut de Physique d'Amsterdam par réaction (*d, n*) sur le Ru et purifiée par chromatographie à l'Institut du Radium de Paris par M. Lederer ([2]).

Les figures 1, 2 et 3 représentent les spectres observés dans les domaines d'énergie 20-500 kV, 100-1100 kV et 600-1800 kV respectivement. Le spectromètre était étalonné en énergie à partir des rayons γ émis par RaD, ^{137}Cs, ^{88}Y, ^{65}Zn, ^{22}Na et ^{7}Be.

Des travaux récents réalisés simultanément par D. B. Kochendorfer et D. J. Farmer ([3]), L. Marquez ([4]) et P. Avignon ([5]) à l'aide de spectromètre β ou γ ont donné des résultats sensiblement identiques aux nôtres, comme le montre le tableau suivant.

Auteurs.	Raies γ exprimées en keV.											
L. Marquez	86,5	124	195	353	475	–	–	–	–	–	–	–
Kochendorfer et Farmer	–	127	198	–	474	620	700	–	1070	1110	1580	–
Présents auteurs.	–	123	195	–	479	633	710	880	1070	–	1500	1720

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) A paraître dans *Publicaciones de la Comision de Energia Atomica*, Argentina.

([2]) *Anal. Chem. Acta*, 8, 1953, p. 134.

([3]) *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 855 A.

([4]) *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 67.

([5]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 176.

Nous avons spécialement étudié les régions du spectre où devrait apparaître les rayonnements de 86,5 et 353 keV observés par Marquez au spectromètre β, mais nous ne les avons pas trouvés. Nous avons mis en

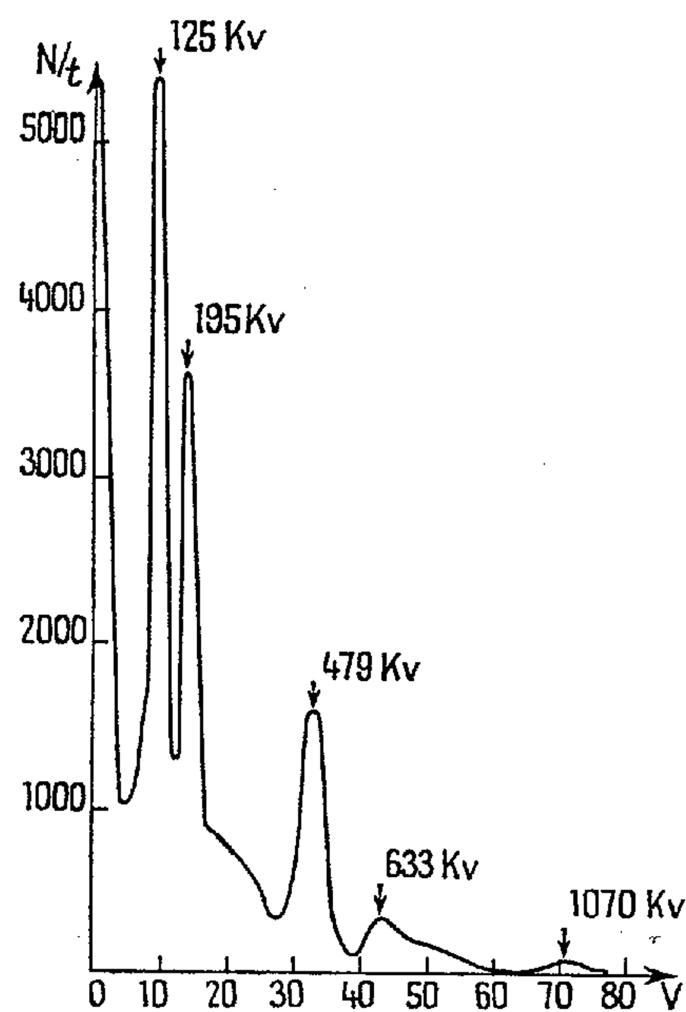


Fig. 1.

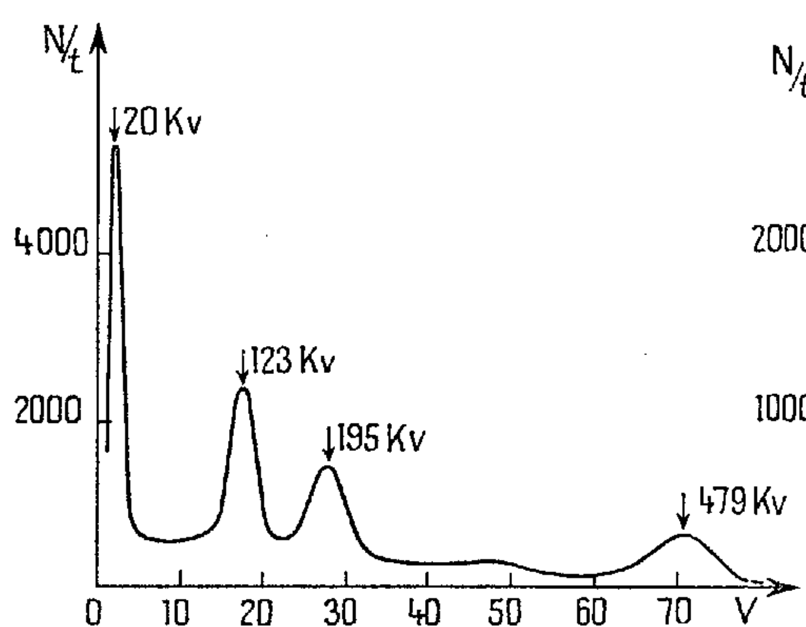


Fig. 2.

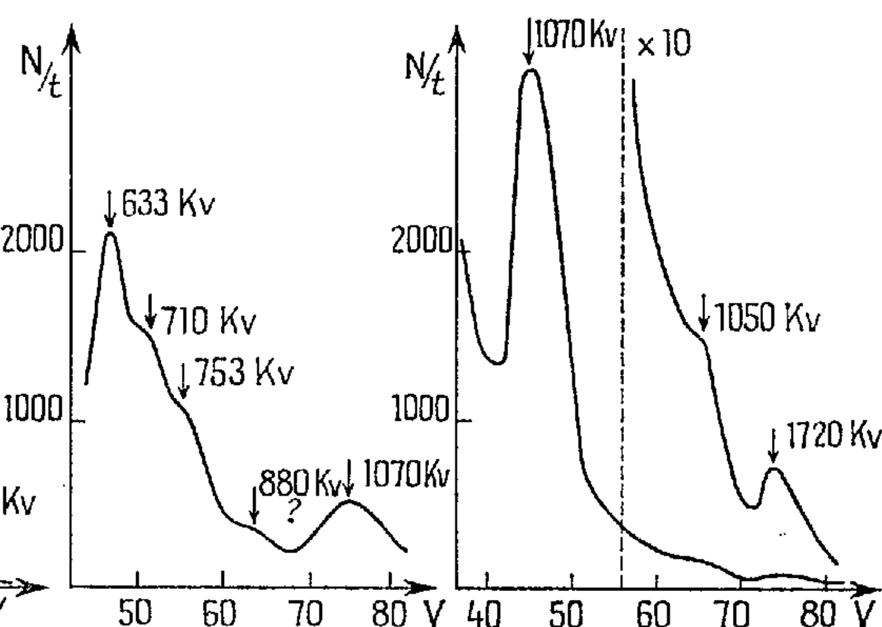


Fig. 3.

Fig. 1 : Spectre γ du ^{102}Rh. — Fig. 2 : Spectre γ du ^{102}Rh — Fig. 3 : Spectre du ^{102}Rh (hautes énergies).

évidence le rayonnement X de réarrangement qui appartient vraisemblablement au Ru ou au Pd, puisque différents auteurs ont montré que les spectres β^- et β^+ du ^{102}Rh étaient complexes (3), (5).

Dans la région de 880 keV on observe une intensité plus grande que celle qui devrait correspondre à l'effet Compton des γ de 1 070 keV, comme le montre le spectre γ du ^{65}Zn. Ceci suggère la présence la présence d'un faible rayonnement de cette énergie.

Les γ de 1 070 et 1 110 keV n'ont pû être séparés dans notre dispositif, mais la largeur du pic observé à 1 070 keV et comparée à celle du pic produit par le rayonnement γ de 1 100 kV du ^{65}Zn indique que ce rayonnement est probablement complexe et que les intensités des deux composants sont du même ordre de grandeur. Nous avons observé également une largeur légèrement anormale pour le pic correspondant au γ de 479 keV produite pour une faible proportion du rayonnement d'annihilation des β^+. Enfin, aux très grandes énergies si on assimile le rayonnement de 1 500 keV à celui de 1 580 keV de Kochendorfer et Farmer, il existe un rayonnement nouveau à 1 720 keV.

Il est difficile avec les seules données actuelles de construire un schéma de désintégration. On peut cependant penser que le γ de 479 keV correspond au premier état excité du ^{102}Ru (4) comme l'indique la courbe empirique donnant l'énergie d'excitation du premier niveau nucléaire des noyaux pair-pairs, en fonction du nombre de masse A. Des expériences de coïncidences $\beta - \gamma$ et $\gamma - \gamma$ sont en cours pour préciser le schéma de désintégration.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des corrélations angulaires* $\alpha - \gamma$ *dans* Io($^{230}_{90}Th$). III. *Niveau de* 250 KeV. Note (*) de MM. **Paul Falk-Vairant** et **Georges Yves Petit**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Par la méthode des corrélations angulaires $\alpha - \gamma$, mesurées à l'aide d'une chambre d'ionisation et d'un compteur à scintillations (1), on montre que le niveau de 250 KeV du $^{226}_{88}Ra$ a un spin égal à 1 et la parité moins.

Le schéma de désintégration α de l'Io fait apparaître les trois premiers niveaux excités du $^{226}_{88}Ra$ aux énergies de 68, 210 et 250 KeV (1). Dans les Notes I et II, nous avons étudié les corrélations angulaires $\alpha - \gamma$ (68 KeV) et $\alpha - \gamma$ (142 KeV) et conclu que les deux premiers niveaux ont des spins égaux respectivement à 2 et 4 et la parité +. Par la même méthode nous avons étudié la corrélation angulaire α — 250 (2). Le rayonnement γ était mesuré à l'aide d'un cristal NaI de 2,4 cm de hauteur. L'angle solide Ω_γ était de 0,06.4 π. Nous donnons dans la figure 1 le résultat d'une mesure de 177 h. La courbe en trait plein représente la fonction de corrélation théorique $\overline{W(\theta)}$ correspondant aux transitions de spins $0 \xrightarrow{+\alpha} 1 \xrightarrow{-\gamma} 0^+$, corrigée pour tenir compte de la géométrie du système et du pouvoir séparateur du sélecteur à dix canaux. Cette fonction est égale à $\overline{W(\theta)} = 1,441 - 1,344 \cos^2 \theta$.

L'accord satisfaisant avec les points expérimentaux permet de conclure que

(*) Séance du 10 janvier 1955.

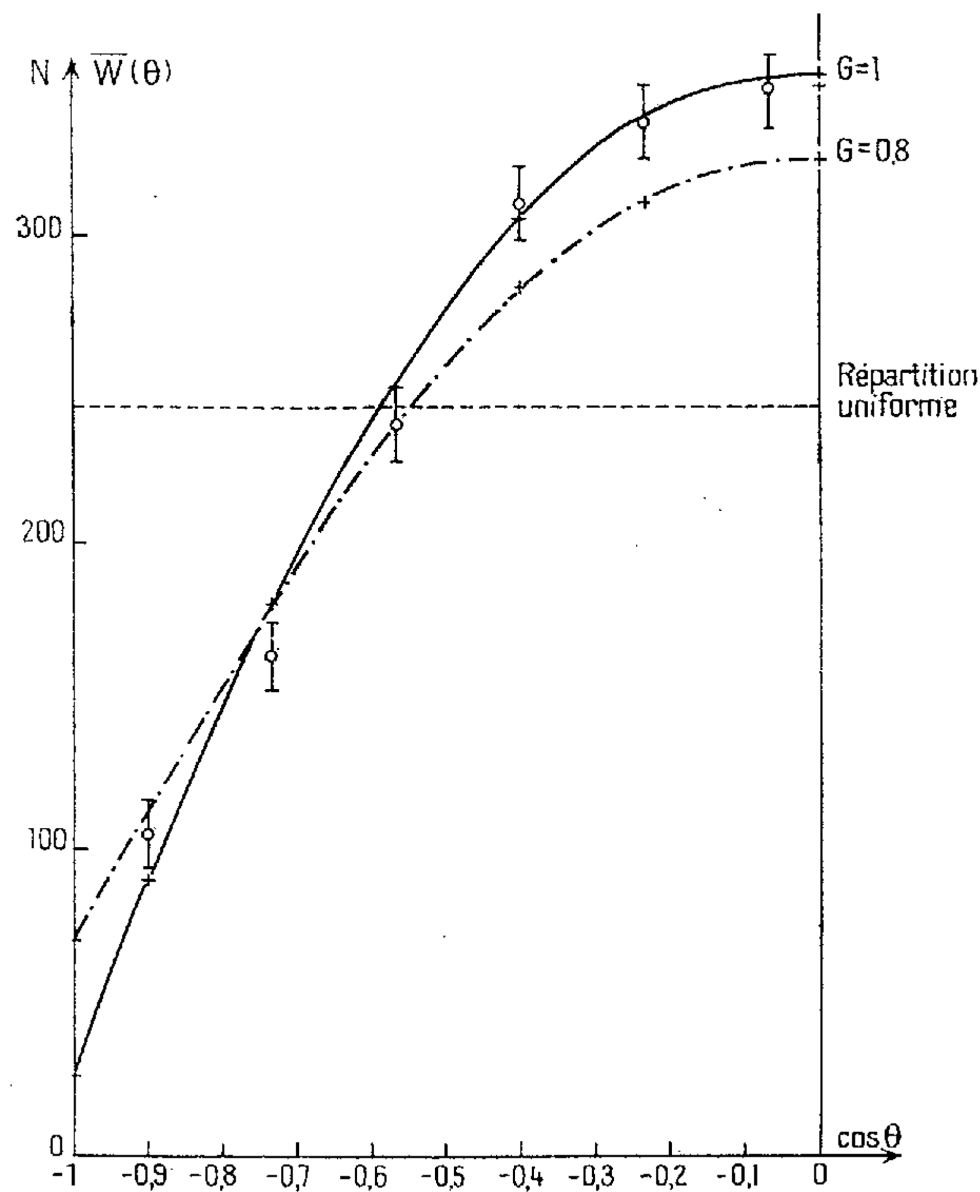
(1) P. Falk-Vairant, J. Teillac, G. Valladas et P. Benoist, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1409; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1656.

(2) La description de la technique expérimentale paraîtra au *Journal de Physique*, 16, février 1955. La seule modification de l'appareillage est une réduction du temp des résolution du sélecteur à coïncidences qui a été ramené à 0,7 μs.

le niveau de 250 keV a le spin 1 et la parité —, et par conséquent que le rayonnement de 250 keV est un dipole électrique.

On peut alors faire les remarques suivantes :

a. On a mis en évidence ([1]) pour les corrélations $\alpha - \gamma$ (68 keV) et $\alpha - \gamma$ (142 keV) une atténuation de la corrélation, interprétée comme due à l'influence du couplage du moment quadrupolaire du noyau excité avec les champs électriques extérieurs. Dans le travail actuel, une telle atténuation n'a pas pu être mise en évidence de manière significative. Notons que dans ce cas, le facteur d'atténuation théorique G_2 ([3]) est compris entre 1 et 0,6.



Nous avons tracé en pointillé la fonction de corrélation théorique atténuée par un facteur $G_2 = 0{,}8$ auquel correspond un produit $\omega\tau = 1$, où ω est proportionnel au moment quadrupolaire et τ la vie moyenne de l'état intermédiaire. L'expérience montre ainsi que pour le niveau de 250 keV le produit $\omega\tau$ est inférieur à 1.

b. Le $^{226}_{88}$Ra est le quatrième noyau pair-pair pour lequel on ait démontré l'existence d'un niveau de basse énergie de spin 1 et de parité —. En effet, I. Perlman et F. Asaro ([4]) ont montré qu'on retrouve de tels niveaux dans la désintégration α de ^{226}Th, ^{228}Th et ^{230}U.

([3]) A. Abragam et R. Pound, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 943.
([4]) *UCRL* 2613, 1954.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Interaction quadrupolaire dans* ^{111}Cd. Note (*) de MM. **Pierre Lehmann** et **Jacques Miller**, présentée par M. Francis Perrin.

On mesure, par le moyen de corrélations angulaires différées, l'interaction quadrupolaire dans $SO_4\,^{111}Cd^*$. L'accord avec la théorie d'Abragam et Pound est satisfaisant.

On sait que la corrélation angulaire de deux γ émis successivement par un noyau peut être perturbée si, dans l'état intermédiaire, le spin du noyau subit un changement d'orientation. Ce changement d'orientation peut être dû à une interaction entre le moment dipolaire magnétique du noyau et un champ magnétique présent à l'emplacement de ce dernier (champ électronique, moléculaire, extérieur, etc.) ou entre le moment quadrupolaire électrique Q du noyau et un gradient de champ électrique $\partial^2 U/\partial z^2$ (champ cristallin par exemple). Cette interaction dépend entre autres de l'état physicochimique de la source radioactive. Cela tend à réduire la valeur absolue $|A|$ de l'anisotropie totale de la corrélation angulaire $[A = [N(180^\circ) - N(90^\circ)]/N(90^\circ)]$. Le cas de $^{111}Cd^*$ qui émet deux γ en cascade ($\gamma_1 = 150$ keV; $\gamma_2 = 250$ keV) et dont la vie moyenne de l'état intermédiaire est de 8.10^{-8} s a été particulièrement étudié par Steffen ([1]), Kraushaar et Pound ([2]) et le groupe de Zurich ([3]). Abragam et Pound ([4]) ont fait la théorie de ce phénomène et ont prévu entre autres que, dans le cas de champs statiques et d'une source polycristalline, l'anisotropie totale tendait vers une limite non nulle lorsque l'interaction électrique ou magnétique augmentait et que l'anisotropie différentielle $A(t)$, c'est-à-dire l'anisotropie de la corrélation angulaire de deux γ dont les instants d'émission sont séparés par le temps t, variait périodiquement en fonction de t.

Nous avons mesuré cette anisotropie différentielle dans le cas d'une poudre cristalline de $SO_4\,^{111}Cd$, corps de structure rhomboédrique dans lequel on pouvait s'attendre à un gradient de champ électrique élevé. $SO_4\,^{111}Cd$ était obtenu par irradiation à la pile de Châtillon de $SO_4\,^{110}Cd$ formé à partir de ^{110}Cd séparé par M. Cassignol au séparateur d'isotopes de Saclay. La période de $^{111}Cd^*$ est de 40 mn; les irradiations étaient de 30 mn et étaient suivies d'environ une heure de comptage.

L'appareil de mesure comportait deux cristaux de INa associés à deux photomultiplicateurs, situés à la même distance de la source et pouvant faire

---

(*) Séance du 20 décembre 1954.

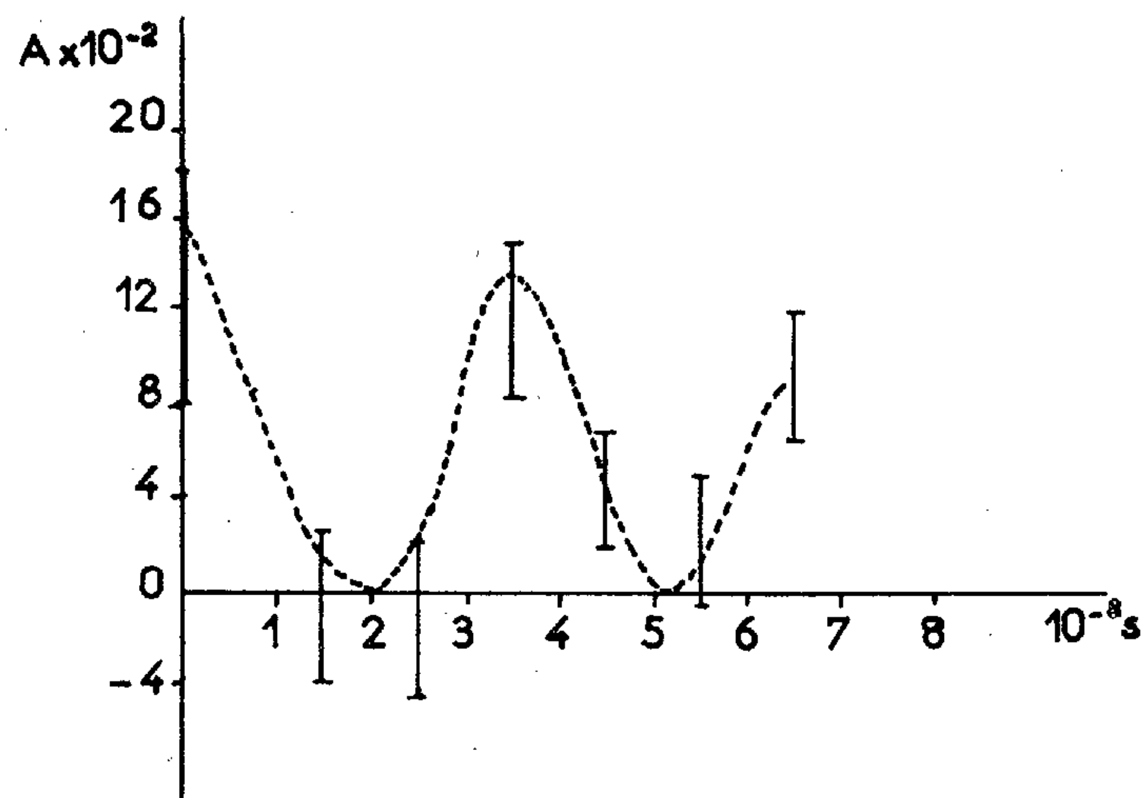
(1) *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1119.

(2) *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 522.

(3) *Voir* par exemple : Albers-Schonberg, Heer, Novey et Scherrer, *Helv. phys. Acta*, 27, 1954, p. 547; Alder, *Helv. phys. Acta*, 25, 1952, p. 235.

(4) *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 943.

entre eux un angle variable. L'électronique ([5]) était du type circuit lent plus circuit rapide et permettait de faire des coïncidences avec un pouvoir de résolution de 5.10^{-9} entre γ_1 et γ_2 en sélectionnant les émissions séparées par une durée prédéterminée. A chaque détecteur, était associé un sélecteur de bande permettant de choisir parmi les impulsions celles qui correspondaient aux pics photoélectriques de γ_1 et γ_2.



Pour compenser des variations éventuelles de gain des photomultiplicateurs et des amplificateurs, nous avons croisé les mesures à 180 et à 90° toutes les 6 mn.

Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure. L'anisotropie $A(t)$ a bien un caractère oscillatoire, en accord avec la théorie d'Abragam et Pound.

De l'intervalle de temps séparant deux maxima, on peut déduire l'interaction quadrupolaire $eQ(\partial^2U/\partial z^2)/h$ qui est de 200 Mc/s.

Il est à noter que l'interaction quadrupolaire n'aurait pu être obtenue dans $SO_4{}^{111}Cd$ par une mesure de l'anisotropie totale car cette dernière est peu sensible à l'interaction quadrupolaire dès qu'elle dépasse 25 Mc/s.

Une mesure d'anisotropie totale a donné $A = 6,6 \pm 1,5\,\%$ en bon accord avec la valeur limite prévue.

Afin de vérifier que les interactions causant les variations de l'anisotropie différentielle ont bien un caractère statique, nous avons mesuré cette dernière pour des retards compris entre 10^{-7} et 3.10^{-7} s. La valeur trouvée, identique à celle de l'anisotropie totale aux erreurs statistiques près, confirme le caractère statique des interactions.

([5]) CHAMINADE (à paraître).

RAYONS COSMIQUES. — *Sur l'effet de latitude et sa corrélation avec la dissymétrie* E-W *de la composante nucléaire*. Note (*) de M. **Tsai-Chü**, présentée par M. Eugène Darmois.

La courbe représentant l'effet de latitude des nucléons secondaires est interpolée à partir des mesures expérimentales. Le rapport entre les intensités verticales primaire et secondaire varie de 0,6 % à l'équateur jusqu'au 0,2 % aux grandes latitudes. La valeur de la dissymétrie déduite de l'effet de latitude est comparable à celle observée.

1. L'intensité verticale, $j(0)$, des nucléons secondaires produits à une altitude h, sous la latitude Φ, peut être calculée ([1]) à partir : 1° de la fonction S(E) (rendement spécifique) représentant l'intensité des secondaires produits par unité de flux vertical des primaires d'énergie E; 2° des spectres primaires des protons et des noyaux lourds. On obtient ([2]) ainsi

$$(1) \qquad j(0)_{\Phi,h}=\int_{E_1}^{\infty}\frac{0,43\,S(E)\,dE}{(1+E)^{2,07}}+\int_{E_z}^{\infty}\frac{0,28\,S(E)\,dE}{(1+E)^{2,35}},$$

où E_1 et E_z représentent respectivement l'énergie de coupure verticale des protons et des noyaux lourds. Pour faciliter l'intégration de la relation (1), on peut chercher à développer S(E) en une série de puissance $(1+E)^k$, soit

$$(2) \qquad S(E)=a_0+a_1(1+E)^k+a_2(1+E)^{2k}+\ldots+a_n(1+E)^{nk}+\ldots;$$

pour assurer la convergence des intégrales, il est nécessaire que la puissance nk soit égale ou inférieure à la valeur 1. Pour que l'on puisse déterminer les constantes a_0, a_1, a_2, ..., à l'aide des trois mesures ([3]) faites à Costermansville, à Tamanrasset et au Mont Ventoux, il convient de se limiter à trois premiers termes, ce qui conduit à prendre $k=0,5$. Après l'intégration de la relation (1) et la substitution des constantes données par les expériences (tableau I), la solution des trois équations linéaires en a_0, a_1, a_2 conduit à

$$(3) \qquad S(E)=-6,970\times10^{-4}+5,807\times10^{-4}(1+E)^{0,5}+0,0909\times10^{-4}(1+E).$$

L'existence d'un palier ([4]) à la latitude géomagnétique supérieure ou égale à 56° observé sur les neutrons lents impose une condition supplémentaire, soit

$$S(E)=0 \quad \text{pour} \quad E\leqq 0,83 \text{ BeV/nucléons}.$$

2. La courbe représentant l'effet de latitude, valable pour une longitude d'environ 6° E, donne le résultat du calcul pour les intensités des protons

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1080.

([2]) W. H. Fonger, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 351.

([3]) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 415.

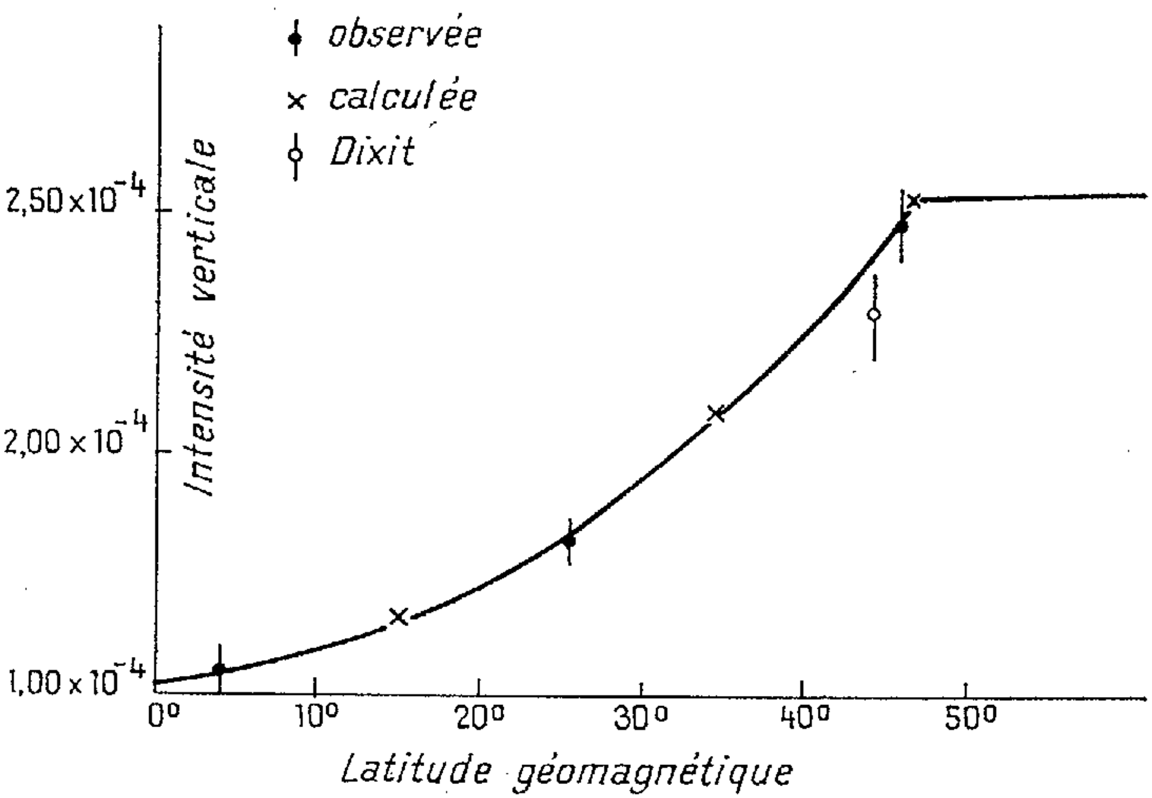
([4]) J. A. Simpson et W. C. Fagot, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1068.

ayant une énergie jusqu'à 232 MeV, à 1 600 m d'altitude; les points expérimentaux sont indiqués avec leur fluctuation statistique. Le point de K. R. Dixit ([5]) déduit d'un rapport des densités des traces observées à l'équateur et à haute latitude tombe un peu plus bas que notre courbe. Le nombre des protons secondaires produits par une particule primaire diminue de 0,6 % à l'équateur jusqu'à 0,2 % aux grandes latitudes; les secondaires des primaires de plus grande énergie sont plus nombreux et pénètrent plus loin dans l'atmosphère.

Effet de latitude des intensités des protons, observées et calculées, ayant une énergie inférieure à 232 MeV *et à* 1 600 m.

Latitude géo.	Longitude.	E_1 BeV.	E_2 (BeV/nucléon).	$j(0)$ sec. $\times 10^4$ ($cm^{-2}.s^{-1}$.stérad^{-1}).	$j(0)$ prim. $\times 10^4$ ($cm^{-2}.s^{-1}$.stérad^{-1}).	$\frac{j(0)\text{sce.}}{j(0)\text{prim.}}$
4°	29° 8′ E	12,89	6,03	1,56 ± 0,06	0,0272	0,57 %
15	6	10,95	5,06	1,66	0,0320	0,52
25 30′	6	8,15	3,68	1,82 ± 0,05	0,0430	0,42
35	6	5,27	2,27	2,09	0,0650	0,32
46 10	5 14	2,34	0,89	2,48 ± 0,08	0,129	0,19
≧ 46 48	6	2,20	0,83	2,53	0,135	0,19

Ceci explique la décroissance rapide de l'effet de latitude lorsque l'altitude diminue. A cause de ces grands rapports, les nucléons observés ne peuvent pas être considérés comme résultant seulement du ralentissement de primaires sans multiplication en cascades nucléaires dans l'air.



3. La dissymétrie E-W estimée ([1]), sans tenir compte de la variation de S(E) avec l'énergie et de la diffusion des nucléons secondaires, a donné une valeur beaucoup plus grande que celle observée; mais le calcul déduit de l'effet de latitude tient compte implicitement de ces deux effets. A

([5]) *Indian J. Phys.*, **24**, 1950, p. 501.

Tamanrasset les moments de coupure ([1]) pour les protons dans une direction de 37,5° Est ou Ouest sont 11,91 et 7,48 BeV/*c*, ces valeurs correspondant aux moments de coupure à la verticale aux latitudes 14°47′ et 30°41′ où nous avons les intensités $1,65.10^{-4}$ et $1,95.10^{-4}$ (*fig.* 1) et la dissymétrie est $d = 2(1,95-1,65)/(1,95+1,65) = 0,17$ comparable à la valeur ([6]) de $0,24 \pm 0,08$ observée. A Costermansville, avec les énergies de coupure 19,89 et 9,86 BeV, on obtient les intensités $1,35.10^{-4}$ et $1,72.10^{-4}$ au moyen de la relation (1) et la dissymétrie est égale à $2(1,72-1,35)/(1,72+1,35) = 0,24$, également voisine de la valeur ([7]) $0,31 \pm 0,09$ observée. La valeur calculée pourrait être plus faible que celle observée, parce que la dissymétrie ([6]) et l'effet de latitude pourraient diminuer avec l'énergie des secondaires et parce que l'exposant λ ([6]), ([7]) de la répartition angulaire augmente avec l'énergie, l'intensité verticale est enrichie par des particules de plus grande énergie et la dissymétrie observée aux grands angles en est dépourvue.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'onctuosité des lubrifiants en présence de difluoro-dichlorométhane, en fonction des constantes diélectriques et à des pressions variées.* Note (*) de MM. **Grégoire Volovick** et **Henri Damany**, transmise par M. René Thiry.

Étude des variations de l'onctuosité des lubrifiants $[\varphi = (F - f)/F]$ à différentes pressions en présence d'un milieu gazeux constitué par du difluoro-dichlorométhane (CF_2Cl_2). Variation de l'onctuosité en fonction des constantes diélectriques du couple gaz-huile.

Comme suite au travail que nous avons entrepris sur les variations de l'onctuosité des lubrifiants destinés aux machines frigorifiques [*voir* notes ([1]), ([2]), ([3]), ([4])] il était naturel de rechercher comment varie cette onctuosité φ en fonction de la pression p du gaz frigorigène (CF_2Cl_2, chlorure de méthyle, etc). Puisque l'un des facteurs intervenant pour conditionner l'onctuosité φ est le moment électrique des molécules du liquide qui baigne les pièces mobiles, nous avons essayé de voir tout d'abord comment φ varie avec le pouvoir inducteur spécifique du couple huile + gaz frigorigène.

Les mesures des constantes diélectriques ont été faites par une méthode de

---

([6]) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211.

([7]) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1517.

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) *Voir* G. Volovick, *Groupement Français pour le développement des recherche aéronautiques*, note technique n° 23.

([2]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1354.

([3]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 916.

([4]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 459.

pont en courant alternatif. Un régulateur de tension à fer saturé alimente le dispositif de mesure qui comprend : *a.* un générateur de fréquence variable, réglé sur 575 kc ; *b.* un pont « twin T » G. R. 821 A ; *c.* un amplificateur détecteur couplé à un voltmètre à lampe permettant une plus grande précision que la détection sur le trèfle cathodique (lecture à 5.10^{-2} pF) ; *d.* une cellule à liquide CS 501 Férisol (contenance 21 cm^3 du diélectrique) de capacité à vide 45 pF environ.

On mesure d'abord la capacité électrique initiale Γ_1 de l'appareil sans liquide ; Γ_1 se compose de la capacité propre C_p du système auxiliaire (câbles, bobines, etc.) et de celle C_0 du condensateur dans lequel le liquide dont on veut mesurer la constante diélectrique ε sera introduit ultérieurement

$$C_p + C_0 = \Gamma_1. \quad (1)$$

Introduisons dans le condensateur du benzène dont le pouvoir inducteur est connu ($\varepsilon_b = 2,283$ à 20° C). L'appareil donne alors Γ_2 pour valeur de la nouvelle capacité spécifique du système, de sorte que

$$C_p + \varepsilon_b C_0 = \Gamma_2. \quad (2)$$

Remplaçons enfin le benzène par le liquide qu'on étudie, nous obtenons

$$C_p + \varepsilon_1 C_0 = \Gamma_3. \quad (3)$$

Des deux premières équations on tire la valeur de C_0 : $C_0 = (\Gamma_2 - \Gamma_1)/(\varepsilon_b - 1)$. et de la troisième celle de ε

$$\varepsilon = \frac{\Gamma_3 - \Gamma_1}{C_0} + 1.$$

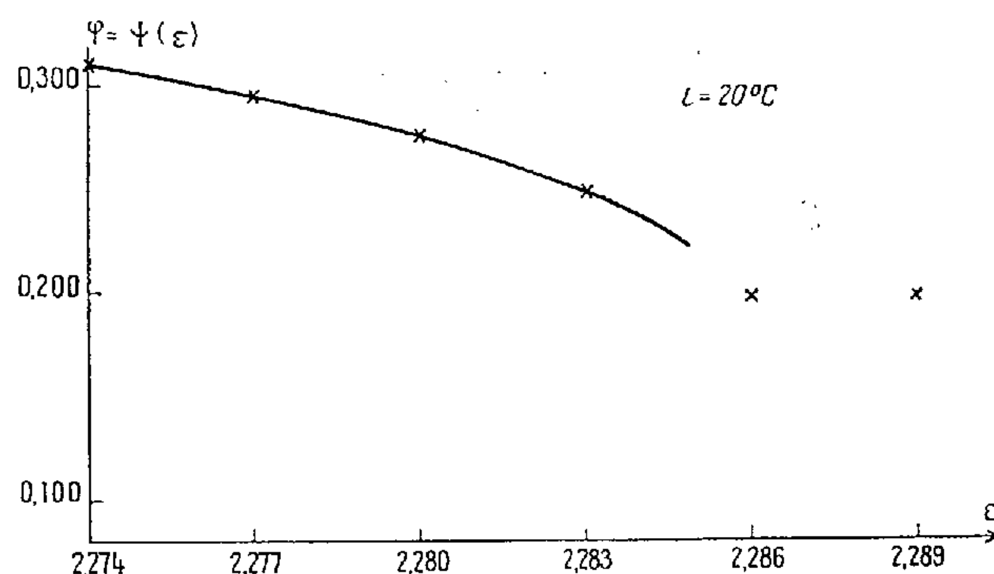
Les résultats sont donnés par le tableau ci-dessous pour différentes pressions.

Nous donnons aussi les constantes diélectriques pour le lubrifiant, CF_2Cl_2 et pour le couple lubrifiant + gaz aux mêmes pressions.

			Constantes diélectriques.			φ.	
Pressions (atm. abs.).	t°C.	Temps (mn).	Huile azote.	CF_2Cl_2.	Huile CF_2Cl_2.	Huile air.	Huile CF_2Cl_2.
1	20	600	2,274	1,0076	2,274	0,310	0,310
2	»	»	»	1,0127	2,277	0,310	0,295
3	»	»	»	1,0178	2,280	0,310	0,276
4	»	»	»	1,0229	2,283	0,310	0,250
5	»	»	»	1,0254	2,286	0,310	0,200
6	»	»	»	1,0280	2,289	0,295	0,200

Dans la courbe (*fig.* 1) nous donnons les variations de l'onctuosité du même lubrifiant en fonction de ε jusqu'à 4,600 atm. abs. Nous réservons pour plus tard de donner l'interprétation du phénomène qui se présente dans le cas

particulier des pressions de $p = 4{,}600$ atm. abs. à $p = 6$ atm. abs., proches de la tension de vapeur de CF_2Cl_2 qui à la température de 20° C est de 5,7786 atm. abs. Notons que la constante diélectrique ε est une fonction linéaire de la pression.



Remarque. — Il faut noter ici que c'est l'onctuosité limite que nous avons portée sur l'ordonnée. En réalité [*voir* note (3)], pour chaque pression, l'onctuosité décroît en passant par plusieurs paliers provisoires pour enfin aboutir au palier définitif au bout de 6 à 10 h. Le phénomène est réversible.

Les variations des constantes diélectriques huile + CF_2Cl_2 étant dues à la quantité du gaz qui se dissout, l'équilibre met un certain temps à s'établir, c'est pourquoi on n'obtient la valeur finale de ε qu'au bout d'un temps plus ou moins long, très court avec CF_2Cl_2, beaucoup plus long avec le chlorure de méthyle.

Conclusion. — En présence d'azote, φ reste constante quand p varie, il n'en est plus de même avec CF_2Cl_2 dont la molécule contient du fluor et du chlore et qui, par conséquent, possède une certaine affinité pour les métaux, affinité liée au moment électrique de la molécule et par suite à ε. C'est pour cette raison que la courbe de φ en fonction de ε montre qu'à mesure que croît p, c'est-à-dire la proportion de gaz dissous, φ diminue et que la décroissance qui, en présence d'air, est de l'ordre de 5 %, s'élève à 33 % avec CF_2Cl_2.

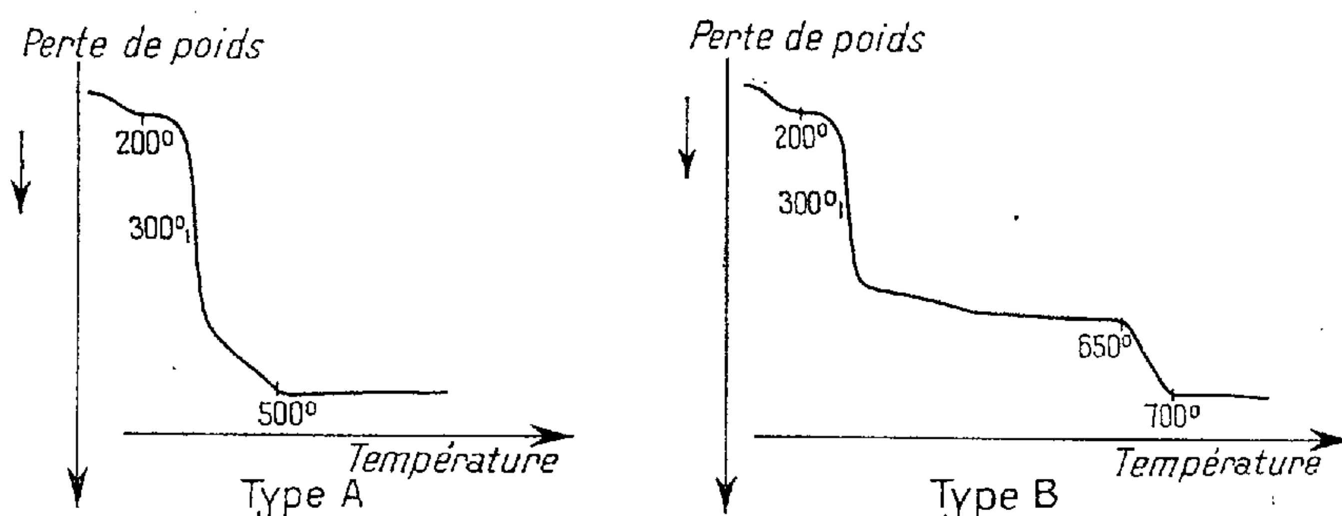
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Décomposition thermique des celluloses et des carboxyméthylcelluloses.* Note (*) de M. **Michel Bouttemy**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons comparé la décomposition thermique, en présence d'air, d'une cellulose et de nombreuses carboxyméthylcelluloses par thermogravimétrie automatique (Système Chevenard). Tous nos échantillons purifiés, d'un poids voisin de 200 mg, ont été chauffés dans un creuset de platine, de la même façon :

(*) Séance du 10 janvier 1955.

échauffement linéaire en fonction du temps de 5°5 C par minute. Les différentes carboxyméthylcelluloses, d'un degré de substitution 0,50, ont été préparées à partir d'une cellulose de chataîgnier blanchie de degré de polymérisation 700.

Résultats. — Nous pouvons séparer les courbes thermogravimétriques des carboxyméthylcelluloses en deux classes distinctes (*figures*) :



1° Type A comprenant la cellulose, l'acide carboxyméthylcellulose, les sels de cuivre, zinc, argent, c'est-à-dire les sels dont la décomposition thermique donne naissance à un oxyde (Cu, Zn) ou libère le métal (Ag).

2° Type B comprenant les sels de sodium, potassium, baryum, c'est-à-dire les sels dont la décomposition thermique donne naissance à un carbonate possèdant une tension de dissociation négligeable aux températures utilisées.

Les courbes du type A, si elles n'apportent rien de nouveau, mettent par contre, nettement en évidence la succession des réactions qui se produisent au cours de la décomposition thermique de la cellulose.

1° Jusqu'à 200-230° C, départ de l'eau d'hydratation de la cellulose.

2° Vers 300° C, effondrement de la structure cellulosique (¹) caractérisé par un départ de presque la totalité des H_2O de $C_6H_{10}O_5$ et de CO_2 qui enlève un ou deux carbones de $C_6H_{10}O_5$ (¹), (²).

3° Au-dessus de 300° C, combustion lente du squelette carboné résiduel-squelette carboné formé par des ilôts de carbone amorphe d'une soixantaine d'Angströms de diamètre d'après les mesures de H. Brusset (³).

Les courbes du type B diffèrent des premières par la présence d'un palier très marqué qui s'arrête brutalement en un point P où le squelette carboné commence à brûler lentement comme pour le cas de la cellulose. Pour les sels de sodium et de potassium, la température du point P est localisée vers 650° ($\theta_P \approx 650°$ C) alors que pour le sel de baryum $\theta_P \approx 400°$ C.

Si les fibres de cellulose sont imprégnées d'une solution de carbonate de

---

(1) J. LICHTENBERGER, *voir* PASCAL, *Chimie organique*, 8, 1938, p. 1025-1083.

(2) C. DUVAL, *Anal. chim. Acta*, 2, 1948, p. 92-93.

(3) *Thèse*, Paris, 1947.

sodium ou de potassium, la courbe thermogravimétrique de la cellulose devient du type B. Par contre un mélange très poussé de cellulose et de carbonate anhydre (préparé par exemple dans un broyeur tournant à grande vitesse) donne toujours une courbe du type A.

Nous voyons que l'action retardatrice du carbonate sur la décomposition thermique de la cellulose ne se manifeste que quand celui-ci est disposé à l'intérieur des fibres cellulosiques. Mais, remarquons que, dans les deux cas étudiés où le carbonate confère au squelette carboné une forte résistance à la pyrolyse oxydante, le carbonate doit conserver une répartition topochimique dans les ilôts de carbone amorphe. Peut-être, cette répartition topochimique est-elle responsable de l'anormale résistance du carbone à l'oxydation.

Conclusion. — Nous avons montré qu'il existe d'étroites analogies entre la décomposition thermique de la cellulose et celle des carboxyméthylcelluloses. Cependant la pyrolyse des carboxyméthylcelluloses qui, à partir de 300°C, donnent naissance à un carbonate non décomposable par la chaleur marque un temps d'arrêt assez net après cette température. Ce retard n'est pas spécifique des carboxyméthylcelluloses, il est seulement dû à la formation du carbonate.

ÉLECTROLYSE. — *Étude de la liaison des ions sodium dans un réseau vitreux au moyen de traceurs radioactifs.* Note (*) de M. **Pierre Le Clerc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude du déplacement dans un champ électrique des ions sodium contenus dans un verre et préalablement radioactivés permet de vérifier qu'un certain nombre d'ions sodium, appelés ions « encagés », sont fixés au réseau vitreux d'une manière préférentielle.

L'observation d'anomalies dans les courbes traduisant certaines propriétés physiques des verres en fonction des concentrations en Na_2O ont amené à penser que les atomes de sodium contenus dans un verre ne sont pas tous liés au réseau vitreux avec la même énergie.

Nous citerons à ce point de vue les anomalies observées dans les phénomènes suivants : variation de la conductibilité électrique de verres de silice ([1]); de verres boriques ([2]); de l'attaquabilité chimique ([3]); des pertes diélectriques ([4]) et enfin du frottement interne ([5]).

J. O. M. Bockris dans une intervention à la suite d'une Communication

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) G. Gehlhoff et M. Thomas, *Z. techn. Phys.*, 10, 1925, p. 544.

([2]) S. A. Schtschukarew et R. L. Muller, *Z. Phys. Chem. A.*, 438, 1930, p. 1950.

([3]) C. V. Peddle, *J. Soc. Glass Technol.*, 5, 1921, p. 195.

([4]) J. M. Stevels, *Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass*, Elzevier, 1948.

([5]) R. Kamel, *J. Appl. Phys.*, 24, 10, 1953, p. 1308.

sur la cryoscopie dans les sels fondus ([6]) a proposé l'utilisation de cette méthode pour l'étude des liaisons dans les silicates fondus.

Nous avons pensé que la même technique pourrait s'appliquer au verre à l'état solide. Si une plaque d'un verre dont les atomes de sodium sont radioactifs est mise en contact par ses deux faces avec un liquide capable soit de donner, soit de recevoir, des ions sodium, et si l'on applique une différence de potentiel entre les deux liquides, sous l'influence du champ électrique les ions sodium passent d'un liquide à l'autre en traversant la plaque de verre et effectuent ainsi un véritable « lessivage ». On peut mesurer, en fonction du temps, la quantité de sodium marqué restant dans la plaque.

Pour la commodité expérimentale, nous avons utilisé, au lieu d'une plaque, un tube à essai de 15 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur de paroi. Le verre contenait 15,70 % de Na_2O, soit 11,65 % de Na. Le tube était sectionné en deux parties à environ 25 mm du fond et la partie contenant l'extrémité fermée était placée dans le flux de neutrons thermiques de la pile atomique. Au cours de cette opération, le sodium est principalement activé; les autres éléments du verre ont, à tout moment, une activité négligeable vis-à-vis de celle du radiosodium. Après l'irradiation les deux parties du tube sont ressoudées bout à bout.

L'opération de « lessivage » est faite à 300° C. Le tube est rempli d'un mélange nitrite-nitrate de sodium et plongé dans un même mélange. Le niveau des deux liquides affleure légèrement au-dessus de la soudure; à l'intérieur du tube on place une électrode de platine de forme cylindrosphérique de 3 mm de diamètre; à l'extérieur une électrode de platine de même forme, de 30 mm de diamètre. Les deux électrodes et le tube sont disposés coaxialement et concentriquement.

On applique une différence de potentiel donnée entre les deux électrodes de platine pendant des temps successifs. Au début de l'opération et après chaque période, on mesure la radioactivité apparente du tube.

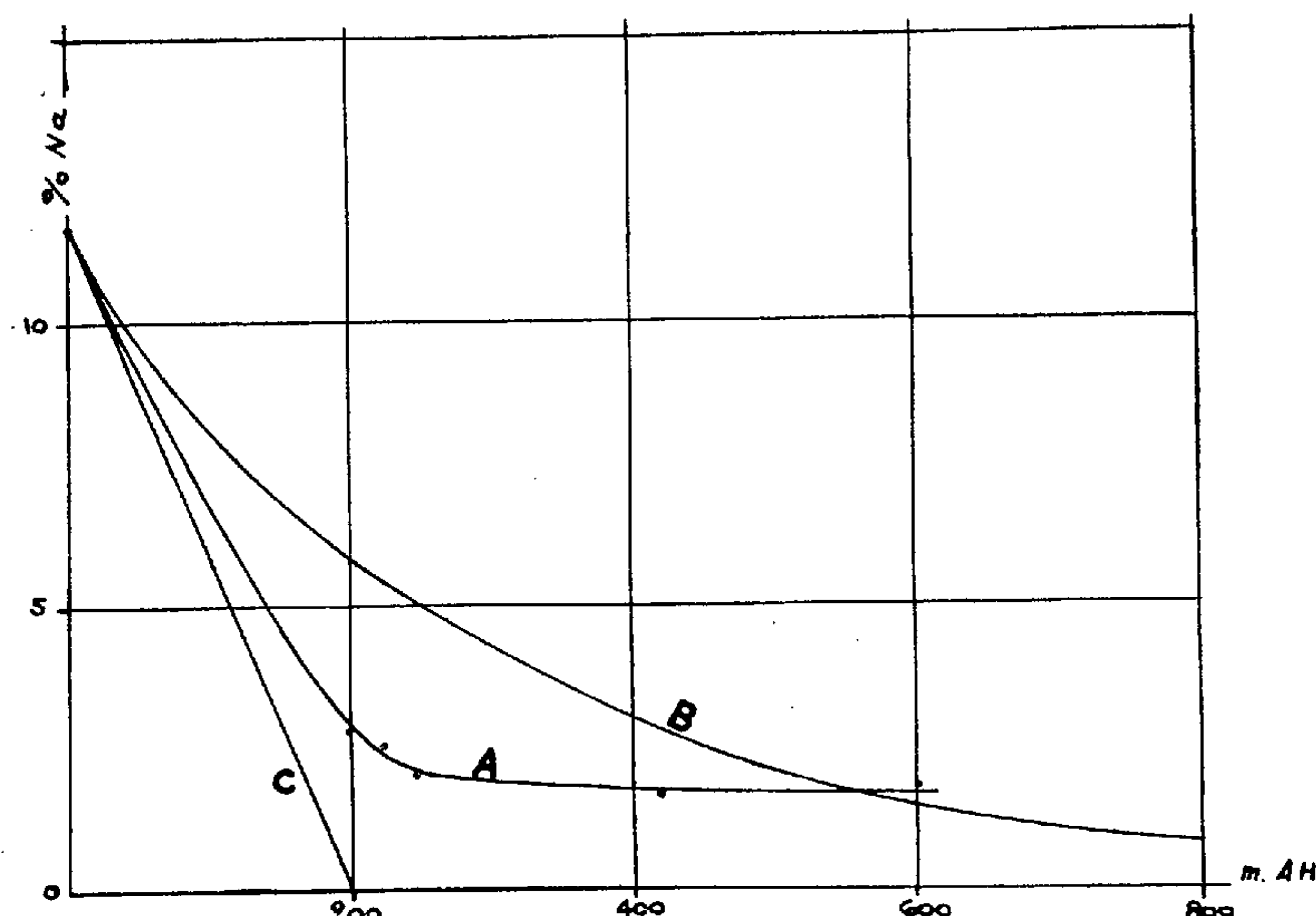
La figure reproduit (courbe A) l'évolution du pourcentage de Na en fonction du courant qui a traversé le verre.

Le champ électrique appliqué était de 240 V/cm. Le poids de verre radioactif était de 1,49 g contenant 0,173 g de sodium radioactif pour le déplacement duquel il faudrait dépenser 202 mA/h, compte tenu de la valeur de l'équivalent électrochimique du sodium.

Si le mélange sodium-verre était maintenu constamment homogène par agitation, on aurait une courbe de décroissance telle que B. En réalité, les ions sodium marqués se trouvent déplacés en direction du compar-

([6]) ZARZYCKI, *Cryoscopie dans le borate de lithium fondu* (*Colloques internationaux du C. N. R. S.*, *Électrolyse*, Paris, 27 septembre 1952).

timent cathodique par les ions non marqués provenant du compartiment anodique, de telle sorte que, les ions, se poussant les uns les autres, il ne devrait plus y avoir d'ions marqués dans le verre après le passage de 202 mA/h (courbe C).



La courbe A montre bien une décroissance rapide de la concentration en sodium marqué, mais au lieu de continuer vers la valeur zéro, elle s'infléchit et présente un palier correspondant à une concentration de 1,7 % de sodium dans le verre.

Cette expérience apporte une vérification à l'hypothèse faite plus haut. La concentration de 1,7 %, plus faible que les valeurs de 4 à 5 % trouvées par les auteurs cités, provient peut-être de l'application d'un champ de valeur plus élevée que celui utilisé dans les expériences de Gehlhoff et Thomas (50 V/cm). Des mesures faites avec des différences de potentiel différentes permettront de vérifier cette hypothèse.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chlorophosphates de calcium.* Note de Mme **Léone Walter-Lévy**, MM. **Peter Maarten de Wolff** et **Jean-Pierre Vincent**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons étudié systématiquement par voie humide, en vase clos, la réaction sur le chlorure de calcium, de l'acide phosphorique et de ses sels de calcium en fonction de la température, de la concentration en chlorure et du temps. Les équilibres s'établissent parfois lentement. La durée des essais a été

généralement de 3 mois à 0°, 2 mois à 25°, 1 mois à 50°, 15 jours à 75°, 5 jours à 100°, 1 jour à 125°, 18 h à 150°, 6 h à 175°.

La concentration des solutions de chlorure a varié des faibles dilutions jusqu'à la teneur de 56 g de sel anhydre pour 100 g de solution. Les quantités d'acide phosphorique et de phosphates solides ajoutées à ces solutions ont été de l'ordre de 3 g pour 100 cm³ de solution de chlorure.

Les précipités lavés à l'alcool ou à l'eau, séchés sous l'anhydride phosphorique, ont été examinés aux rayons X et analysés. Le calcium, l'ion phosphorique ont été dosés respectivement sous forme d'oxalate et de phosphate ammoniaco-magnésien, l'eau par différence.

a. L'acide phosphorique réagit de 0 à 125° (1) en donnant naissance à une liqueur mère acide et au chlorophosphate monocalcique $Cl_2Ca, (PO_4H_2)_2Ca, 2H_2O$ (2) lorsque la concentration en chlorure est suffisamment élevée (> 23 % à 0°, > 37 % à 50°, > 47 % à 125°). Le sel se présente sous forme de paillettes nacrées à 50° et au-dessus; à 0 et 25° il peut apparaître sous forme d'aiguilles instables, qui lavées à l'alcool et desséchées, ont même composition chimique et même spectre de rayons X que le sel en paillettes traité de la même manière (3).

b. L'addition de phosphate monocalcique aux solutions concentrées de chlorure, donne encore le chlorophosphate monocalcique jusqu'à 175°. Le sel $Cl_2Ca, (PO_4)_2Ca_3$ apparaît à 175° dans les solutions de concentration supérieure à 54 %. Le phosphate dicalcique, dihydraté ou anhydre suivant la température, se forme pour des teneurs en chlorure ne dépassant pas 28 % à 25°, 33 % à 50°, 44 % à 100°, 50 % à 175°.

c. Le phosphate dicalcique précipite le sel $Cl_2Ca, (PO_4)_2Ca_3$ de 75 à 175°, dans les solutions de teneur en chlorure plus élevée que 50 % à 75°, 44 % à 100°, 41 % à 125 et 150°, 44 % à 175°. La chloroapatite $Cl_2Ca, 3(PO_4)_2Ca_3$ prend naissance dans les solutions de concentrations comprises entre 37 et 41 % à 125°, 28 et 41 % à 150°, 16 et 44 % à 175°. Au-dessous, le phosphate dicalcique subsiste sous forme dihydraté ou anhydre.

d. Le phosphate tricalcique commercial réagit à 175° sur les solutions de chlorure en donnant des chlorohydroxyapatites et sur l'eau de l'hydroxyapatite (4).

---

(1) L'attaque du récipient n'a pas permis d'opérer à température plus élevée.

(2) Le sel a été décrit par ERLENMEYER, *N. Jahrb. Pharm.*, 7, 1857, p. 225, et retrouvé par W. FOX et K. G. CLARK, *Ind. Eng. Chim.*, 30, 1938, p. 701 et 35, 1943, p. 1264, et A. TAPEROSE et M. N. SCHUL'GENA, *J. App. Chem. U. R. S. S.*, 19, 1946, p. 1350-1377.

(3) Nous avons pu également mettre en évidence les deux sels $Br_2Ca, (PO_4H_2)_2Ca$ à 2 et 8 H_2O.

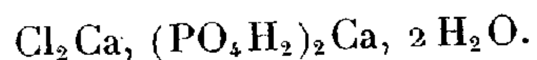
(4) L'hydroxyapatite a été obtenue par action de l'eau sur le phosphate tricalcique à 100° par G. MONTEL, *Bull. Soc. Chim.*, A, 1953, p. 506.

L'examen des diagrammes de rayons X a permis de déterminer les systèmes cristallins des divers chlorophosphates formés par voie humide.

Le chlorophosphate monocalcique est monoclinique avec :

$$a = 6{,}41, \quad b = 17{,}14, \quad c = 5{,}76\ \text{Å}, \quad \beta = 119^\circ 0.$$

La maille est centrée dans le plan C, et contient 2 mol de



$$Cl_2Ca,\ (PO_4H_2)_2Ca,\ 2\,H_2O.$$

Elle présente un plan de symétrie avec glissement de $1/2\,c$; le groupe spatial est Cc ou $C\,2/c$. Le volume de la maille permet de calculer une densité théorique de 2,28; nous avons trouvé par mesure directe 2,286 ([5]).

Les distances réticulaires sont celles précédemment indiquées ([6]) pour un « chlorohydrophosphate » de calcium dont la formule n'est pas donnée.

Le sel $Cl_2Ca, (PO_4)_2Ca_3$ est orthorhombique. Ses paramètres :

$$a = 6{,}20, \quad b = 6{,}99 \quad c = 10{,}82$$

sont en bon accord avec ceux donnés pour la chlorospodiosite obtenue par voie sèche ([7]).

Nous avons trouvé pour les paramètres cristallins des composés hexagonaux : apatite, chlorohydroxyapatite, hydroxyapatite, des valeurs voisines de celles déjà connues ([8]).

$$\frac{c}{a} = \frac{6{,}77}{9{,}64} = 0{,}702, \qquad \frac{6{,}83}{9{,}52} = 0{,}717, \qquad \frac{6{,}87}{9{,}41} = 0{,}730.$$

En résumé, la formation des chlorophosphates de calcium par voie aqueuse à partir de solutions de chlorure et d'acide phosphorique ou de sels mono, di et tricalciques se produit systématiquement; à mesure que l'acidité et la concentration en chlorure diminuent, il apparaît successivement, en outre des phosphates simples, le chlorophosphate monocalcique $Cl_2Ca(PO_4H_2)_2, Ca, 2\,H_2O$ la chlorospodiosite $Cl_2Ca, (PO_4)_2Ca_3$; l'apatite $Cl_2Ca, 3\,(PO_4)_2Ca_3$; les chlorohydroxyapatites $(Cl_2, (OH)_2)\,Ca, 3(PO_4)_2Ca_3, n\,H_2O$ et l'hydroxyapatite $(OH)_2Ca, 3(PO_4)_2Ca_3$.

Dans les limites de temps et de températures considérées, la zône de formation du chlorophosphate monocalcique s'étend de zéro à 175°, celle de la chlorospodiosite commence à 50° et celle de l'apatite à 125°.

Les paramètres cristallins des chlorophosphates tricalciques, formés par voie humide sont identiques à ceux des sels préparés par voie sèche.

([5]) Déterminée à l'aide de xylène. Un contact prolongé avec l'alcool décompose le sel.

([6]) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn et L. K. Frevel, *Ind. et Eng. Chem.* (anal. ed.), **10**, 1938 p. 481.

([7]) A. L. Mackay, *Mineralogical Magazine*, **222**, 1953, p. 166.

([8]) *Dana's test book for Mineralogy. New-York. Voir* aussi G. Chaudron et R. Wallayes, *Bull. Soc. Chim.*, D, 1949, p. 133; G. Chaudron et G. Montel, *Comptes Rendus*, **234**, 1952, p. 839.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la fonction anhydride d'acide du bioxyde de chlore.* Note de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Louis Hackspill.

La fonction anhydride mixte, attribuée en particulier au bioxyde de chlore, ClO_2, ne semble pas représentative du comportement chimique de ce corps, spécialement dans ces réaction d'oxydation. Par une étude cinétique de la réaction entre une solution aqueuse de ClO_2 et la soude, l'auteur a montré qu'il y a formation intermédiaire de deux acides correspondant au ClO_2 : ClO_3H_2 et $Cl_2O_5H_2$.

Dans une précédente Note [1], j'ai montré que le bioxyde de chlore, ClO_2, en solution aqueuse est réduit par les métaux à l'état d'ion chlorite ClO_2^-. La réduction est quantitative dans le cas du nickel, si l'on prend soin de maintenir la température aux environs de 20°.

Or le bioxyde de chlore est considéré comme un anhydride mixte, c'est-à-dire un corps qui se comporte en solution aqueuse comme un mélange d'acides chloreux et chlorique, ClO_2H et ClO_3H.

a. Suivant cette façon de voir, j'ai essayé de réduire les ions chlorates en ions chlorites, mais aucun réducteur n'a fourni ce résultat : ou la réduction n'a pas lieu ou elle se poursuit jusqu'aux ions chlorures.

b. Supposant que ce sont les molécules ClO_2 qui sont réduites par les métaux en ions chlorites, j'ai tenté la réduction du ClO_2 gazeux ou dissous dans un solvant non aqueux : tétrachlorure de carbone et anhydride acétique. Il n'y a pas trace de réaction.

c. J'ai donc entrepris l'étude cinétique de la réaction entre le ClO_2 et une solution aqueuse de soude, en vue de déterminer le mécanisme de la réaction qui permet aux molécules ClO_2 de passer à l'état d'ions.

Trois méthodes d'investigation ont été utilisées concurremment : les méthodes spectrophotométrique, pH métrique et conductimétrique, pour lesquelles la température d'étude est 25°,4 ± 0°,1. Les systèmes étudiés sont soit stœchiométriques, soit à concentration d'ions OH^- constante.

En système stœchiométrique, la première méthode a permis de faire l'analyse continue du mélange : molécules ClO_2, ions OH^-, en ClO_2 et en ClO_2^- séparément. Elle a permis de vérifier que le chlorite se forme avec la même vitesse que celle de disparition du ClO_2. Elle montre, en outre que la réaction est du deuxième ordre ou du premier ordre, suivant les concentrations de départ. La vitesse spécifique de la réaction du deuxième ordre est

$$k_2 = 7 \ \mathrm{l.mol^{-1}.mn^{-1}}.$$

Celle de la réaction du premier ordre est environ

$$k_1 = 0,3.10^{-2}.\mathrm{mn^{-1}}.$$

[1] *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1197.

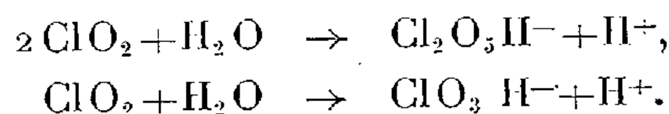
La méthode pH métrique et la méthode conductimétrique, qui fournissent toutes les deux la courbe $OH^-(t)$, puisque la solution aqueuse de ClO_2 est très peu conductrice, ont donné des résultats concordants entre eux et avec les premiers.

L'étude à concentration d'ions OH^- constante a montré que la réaction globale est, en fait, la résultante de deux réactions indépendantes, l'une du deuxième ordre, l'autre du premier ordre, celle du deuxième ordre étant pratiquement la seule repérable au début de l'expérience, celle du premier ordre apparaissant seule à la fin. Ceci résulte de ce que les vitesses réelles des deux réactions sont dans des rapports élevés au début et à la fin de l'expérience.

La vérification mathématique de l'hypothèse $-(dz/dt) = k_2 z^2 + k_1 z$, z étant la concentration instantanée du ClO_2, a été faite, ainsi que celle de la conséquence suivant laquelle on doit apercevoir seulement une réaction du deuxième ordre, pour une valeur de z égale à z_c et telle que z_c soit supérieure à environ 2.10^{-4}M.

La différence de comportement des systèmes stœchiométriques se trouve expliquée à partir de là.

L'examen critique des schémas possibles a conduit aux deux réactions simultanées


$$2\,ClO_2 + H_2O \rightarrow Cl_2O_5H^- + H^+,$$
$$ClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3H^- + H^+.$$

En conclusion, le bioxyde de chlore se présente comme un anhydride d'acide du type normal, et non plus comme un anhydride mixte. Ses réactions s'expliquent alors clairement : les acides correspondants sont très instables et très oxydants; en présence de réducteur ils sont réduits au stade d'oxydation inférieur, en acide chloreux : c'est le cas avec les métaux et l'eau oxygénée. S'il n'y a pas de réducteur en présence, ils se dismutent par une réaction plus rapide que celle de leur formation

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les réactions d'oxydation et de réduction des oxydes et des hydroxydes titaniques dans divers milieux*. Note de MM. **Jean Petit** et **Raymond Poisson**, présentée par M. Louis Hackspill.

Suivant les milieux de dispersion, les hydroxydes titaniques sont réduits ou oxydés partiellement. Ces réactions s'atténuent avec la calcination sans toutefois disparaître totalement. Les oxydes contenant dans leur structure moléculaire des groupements ioniques hydrolysables ont ensuite tendance à évoluer dans le sens des hydroxydes quant aux propriétés oxydantes et réductrices.

Les réactions pouvant survenir à l'interface solide-milieu de dispersion dans les suspensions d'oxydes de titane sont parfois suffisantes pour amener une destruction totale de la phase organique continue (farinage des films de peinture, dégradation de dérivés cellulosiques, etc.).

Il est généralement admis que l'oxyde de titane lui-même joue le rôle de catalyseur d'oxydation dans ces phénomènes.

La série d'expériences que nous avons effectuées semble prouver plus spécialement que cette action oxydante est reliée directement à la présence dans l'oxyde de titane de groupes hydroxyles, ou de groupements fonctionnels susceptibles d'en donner par hydrolyse.

Réactions de réduction. — Ces réactions se produisent principalement en milieu aqueux, en présence de réducteurs organiques variés [formaldéhyde, acide mandélique [1], glycérol [2], aldéhydes divers, alcool, etc.] et n'ont lieu qu'en présence de lumière ou d'un rayonnement ultra-violet. Les suspensions d'oxydes ou d'hydroxydes de titane deviennent bleues, prouvant l'apparition d'ions Ti^{+++}. Ces réactions, beaucoup plus marquées sur les hydroxydes, sont totalement inhibées, soit en opérant à un pH faible (0—1), soit par la présence d'ions F^- (acide fluorhydrique et fluorures à concentration suffisante).

En milieu anhydre (huile de paraffine, benzène) les hydroxydes séchés à 105° ou légèrement calcinés amènent, à la lumière du jour ou ultraviolette, une oxydation très rapide de leucodérivés des colorants de la série du triphénylméthane (vert Malachite, violet cristallisé) en développant la coloration propre du colorant. Les oxydes donnent également cette réaction, quoique moins rapidement : elle ne se produit pas dans le cas d'oxydes contenant, après calcination, des éléments alcalins mais réapparaît si le même oxyde est mis en présence d'eau, puis séché.

Réactions d'oxydation. — En présence de corps susceptibles de donner des hydroperoxydes (huiles siccatives), on observe dans ce cas une oxydation très nette des hydroxydes, passant sous forme pertitanique, jaune orangé, exactement comme dans le cas de l'action de l'eau oxygénée.

La réaction est intense dans le cas des hydroxydes simplement séchés, quel que soit leur mode de préparation, pour être moins marquée au fur et à mesure de la déshydratation. L'addition d'un fluorure limite considérablement le développement de la coloration.

Ces composés pertitaniques évoluent ensuite pour repasser à la valence IV avec oxydation des matières organiques environnantes ainsi que le mettent en évidence les expériences suivantes :

1° Un film sec composé d'huile de lin et d'hydroxyde de titane est pratiquement détruit, après un mois d'exposition à l'extérieur. La coloration du solide est alors repassée au blanc pur.

2° Un film constitué par un hydroxyde calciné en présence d'un fluorure

---

(1) A. E. JACOBSEN, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 523-526.

(2) C. RENZ, *Helv. Chim. Acta*, 4, 1921, p. 961-969.

présente une durabilité bien supérieure à celle de ceux dont le pigment est un oxyde de titane industriel.

3° L'addition d'un centième d'hydroxyde de titane à un oxyde industriel réputé convenable conduit, comme dans le premier cas, à une destruction rapide du film.

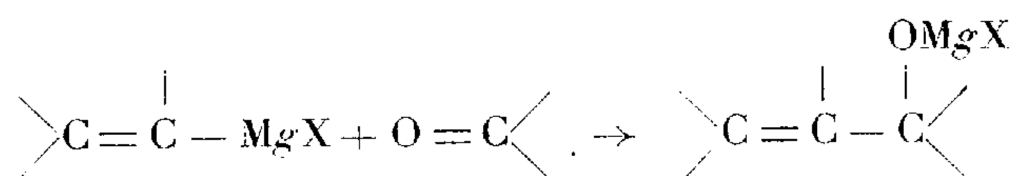
Il semble bien résulter de ces diverses expériences que les changements de valences dans ces composés du titane soient favorisés par la présence de groupements hydroxylés. D'une part, les réactions sont beaucoup plus nettes sur les hydroxydes eux-mêmes et sont totalement inhibées en complexant le titane au moyen d'un fluorure. D'autre part, l'action de l'eau sur des oxydes dits tels, mais contenant encore, chimiquement liés aux atomes de titane, des radicaux acides (SO_4, Cl) ou alcalins (Na, K) amène au bout d'un temps variable une hydrolyse de ces composés. La présence de groupes hydroxyles ainsi formés fait apparaître, à une échelle plus ou moins importante, les réactions observées sur les hydroxydes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques* (1) III. — *Préparation d'alcools α-éthyléniques*. Note de M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation des magnésiens vinyliques avec les composés carbonylés fournit des alcools α-éthyléniques divers, et, avec les éthers α halogénés, des éthers-oxydes α-éthyléniques.

La préparation classique des alcools α-éthyléniques repose sur la condensation des organomagnésiens saturés avec les composés carbonylés α-éthyléniques (acroléine, crotonal, cétones et esters α-éthyléniques).

Inversement, l'action des organomagnésiens vinyliques sur les dérivés carbonylés saturés permet d'obtenir des alcools α-éthyléniques les plus divers.



La réaction est générale; les rendements sont très satisfaisants (60-85 %), à condition de prendre le magnésien en excès (10-20 %) et d'opérer la condensation lentement et à froid : on disperse le magnésien, une fois formé, dans l'éther, et introduit le réactif antagoniste dilué dans le même solvant.

Sans ces précautions, on observe une action condensatrice plus ou moins marquée sur le réactif carbonylé et un phénomène d'oxydo-réduction donnant l'alcool secondaire et la cétone correspondante, par exemple.

(1) H. Normant, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1510 et p. 1811.

A partir de $CH_2{=}CH.MgBr$ on peut ainsi préparer les *alcools allyliques* $CH_2{=}CH.C(OH)(R_1)(R_2)$ (I) de toute classe.

	R_1.	R_2.	Réactif.	Rendement (%).
a................	H	H	$(CH_2O)_n$	50
b................	H	C_6H_5	C_6H_5CHO	67
c................	H	C_3H_7	C_3H_7CHO	85
d................	CH_3	CH_3	CH_3COCH_3	74

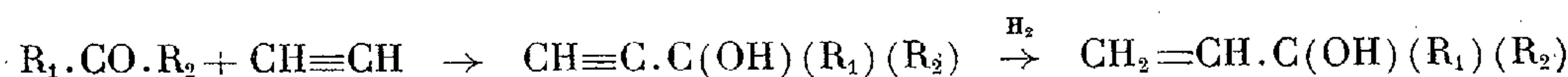
a. Le rendement plus faible est dû aux difficultés d'extraction.

b. *Phénylvinylcarbinol*, $É_{13}$ 102-103° d_{20} 1,024.

c. *Propylvinylcarbinol*, $É_{75,3}$ 134-135°, d_{18} 0,837, n_D^{18} 1,4297.

d. *Diméthylvinylcarbinol*, $É_{748}$ 96°, d_{23} 0,830, n_D^{23} 1,4153.

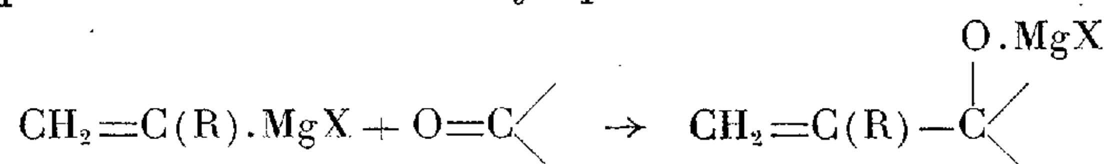
L'obtention des alcools tertiaires (I) à partir de l'acétylène exige deux étapes :



$$R_1.CO.R_2 + CH{\equiv}CH \rightarrow CH{\equiv}C.C(OH)(R_1)(R_2) \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH.C(OH)(R_1)(R_2)$$

dont une semi-hydrogénation. Cette opération est évitée avantageusement, si la cétone de départ est précieuse, par l'emploi de $CH_2{=}CH.MgBr$.

Les alcools allyliques *α-alcoylés*, de préparation difficile, sont également accessibles à partir d'un bromure vinylique secondaire :

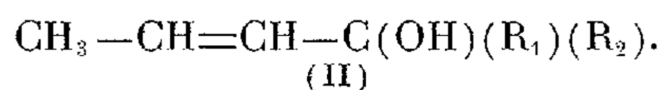


$$CH_2{=}C(R).MgX + O{=}C\langle \rightarrow CH_2{=}C(R){-}C\langle^{O.MgX}$$

Nous avons ainsi préparé, avec un rendement de 60 %, le *propyl-(α-méthyl) vinylcarbinol* $CH_2{=}C(CH_3).CHOH.C_3H_7$; $É_{18}$ 62°; d_{20} 0,843; n_D^{20} 1,4370, à partir du bromo-2 propène, et, dans de moins bonnes conditions, *l'alcool α-nonylallylique* $CH_2{=}C(C_9H_{19}).CH_2OH$; $É_{14,5}$ 137°; $d_{19,5}$ 0,851; $n_D^{19,5}$ 1,4523, en condensant $(CH_2O)_n$ avec le magnésien du bromo-2 nonène.

Il a été vérifié que ces alcools s'isomérisent, en présence d'acide, en cétones ou aldéhydes saturés. Ainsi l'action de la 2-4 dinitrophénylhydrazine en milieu sulfurique nous a fourni la 2-4 dinitrophénylhydrazone de la propyl-isopropylcétone : F 98°, avec le premier, et celle de l'aldéhyde méthyl-nonyl-acétique : F 86°, avec le deuxième.

A partir de $CH_3.CH{=}CH.MgBr$, on réalise la synthèse des *alcoyl- et dialcoyl-propénylcarbinols* (II),



$$CH_3{-}CH{=}CH{-}C(OH)(R_1)(R_2). \quad \text{(II)}$$

R_1.	R_2.	Rendement	$É_p$.	d_t.	n_D^t.
H	C_3H_7	60	59-60/13	0,834/20	1,4368/20
H	C_6H_{13}	64	100/13	0,843/23	1,4459/23
H	C_7H_{15}	64	114-5/13	0,843/22	1,4485/22
H	C_9H_{19}	76	137-8/12	0,843/23	1,4509/23
CH_3	CH_3	75	117-120/759	0,837/20	1,4339/20
CH_3	C_7H_{15}	70	112-3/12	0,845/23	1,4488/23
CH_3	C_9H_{19}	68	136/12	0,849/20	1,4543/20

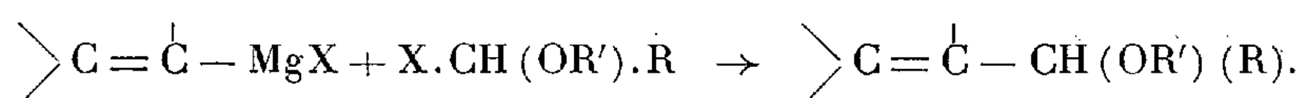
Enfin, le bromure d'isocrotyle nous a permis de préparer de façon analogue quelques *alcoyl-isocrotylcarbinols* (III)



$$(CH_3)_2.C = CH.CHOH.R \text{ (III)}$$

R	Rendement	$É_p$	d_t	n_D^t
H	43	140/760; 51/14		
CH_3	55	138/760	0,843/17	1,4410/17
C_6H_{13}	64	112-3/12	0,842/21	1,4512/21

La préparation des *éthers-oxydes α-éthyléniques* se fait dans de bonnes conditions en condensant les magnésiens vinyliques avec les éthers α halogénés :



$$\rangle C = \overset{|}{C} - MgX + X.CH(OR').R \rightarrow \rangle C = \overset{|}{C} - CH(OR')(R).$$

Ont été préparés : le *n.butoxypropène* $CH_2 = CH.CH_2.OC_4H_9$, E_{760} 118°, d_{21} 0,787, n_D^{21} 1,4050, par $C_4H_9.O.CH_2Cl$ et $CH_2 = CHMgBr$ (rdt 67 %) et l'*éthoxy*-3 *nonène*-1 $CH_2 = CH.CH(OC_2H_5).C_6H_{13}$, $É_{18}$ 81-82, d_{22} 0,799, n_D^{22} 1,4220 (rdt 50 % à partir de l'heptanal).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés des méthylène*-bis-*amides*. Note (*) de MM. **André Cannepin**, **André Parisot** et **Georges Champetier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les points de fusion des méthylène-bis-amides de la série grasse décroissent en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Ce phénomène peut être interprété à l'aide de la règle de l'indice de liaison hydrogène en supposant pour ces composés, à l'état cristallisé, une forte association des molécules dans un sens sensiblement perpendiculaire à l'axe des chaînes hydrocarbonées.

a. Les méthylène-bis-amides de la série grasse, de formule générale $RCONH - CH_2 - NHCOR$, obtenus par diverses méthodes décrites précédemment [1] possèdent des points de fusion qui décroissent en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, abstraction faite des deux premiers termes de la série (*figure*).

Au premier abord, ce fait est surprenant puisque, dans la plupart des cas, les dérivés homologues dans la série grasse présentent des points de fusion s'élevant avec le nombre d'atomes de carbone de leur chaîne.

En réalité, il faut rattacher ce cas à celui des polyamides et faire intervenir la notion de la règle de l'indice de liaison hydrogène [2] ; à l'état cristallisé, les chaînes des molécules étant probablement parallèles, l'influence des interactions hydrogène développées entre les fonctions méthylène-bis-amide

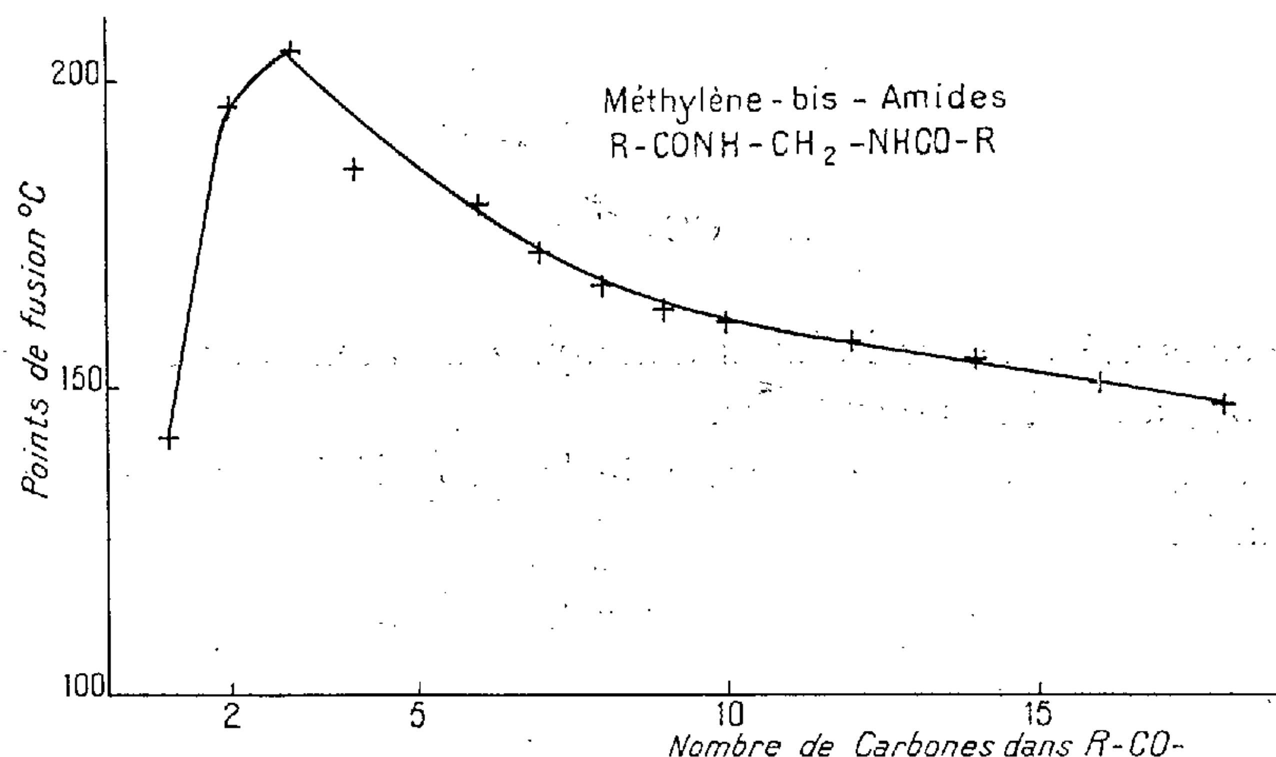
---

(*) Séance du 20 décembre 1954.

[1] A. Cannepin et A. Parisot, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 180.

[2] G. Champetier et R. Aélion, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1948, p. 683.

provoque une forte association des molécules dans un sens sensiblement perpendiculaire à l'axe des chaînes hydrocarbonées, donnant l'analogue d'un réseau pseudo-macromoléculaire bi-dimensionnel. Cette influence est beaucoup



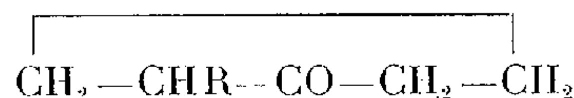
plus forte que l'effet des forces de Van der Waals correspondant aux groupements hydrocarbonés dans le maintien de la cohésion de l'édifice cristallin. Lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée s'accroît, la proportion de fonctions méthylène-bis-amide par rapport aux groupements hydrocarbonés diminue ; il en résulte une diminution relative de l'effet cohésif des forces d'interactions hydrogène qui n'est pas compensée par l'augmentation corrélative des forces de Van der Waals apportées par les groupements méthyléniques supplémentaires.

b. Les méthylène-bis-amides présentent en outre une résistance remarquable à l'hydrolyse acide ou à la saponification, l'acide sulfurique très concentré (15 N) étant leur meilleur agent d'hydrolyse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques alcoylcyclopentanones*. Note de MM. **Alfred Maillard**, **Antonin Deluzarche** et **André Rudloff**, présentée par M. Louis Hackspill.

Dans le cadre d'une étude sur les hydrocarbures cyclopentaniques il a été préparé les corps nouveaux suivants : six esters α-cétoniques, six acides adipiques-α substitués et six cétones et leurs semi-carbazones. Les caractéristiques de tous ces corps ont été déterminées.

Dans le cadre d'une étude générale sur les hydrocarbures dérivant du cyclopentane, nous avons été amenés à préparer six cyclopentanones de formule



$CH_2-CHR-CO-CH_2-CH_2$

R ayant été successivement C_7H_{15}, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$.

Le mode d'obtention de ces cétones, qui n'est pas nouveau, a déjà été décrit par R. Cornubert et C. Borrel (1). Par action des halogénures d'alcoyle sur la 2-carbethoxycyclopentanone sodée, nous avons obtenu les esters cétoniques du type

$$\overbrace{CH_2-\underset{R\ \ \ COOC_2H_5}{\overset{}{C}}-CO-CH_2-CH_2}$$

Il a été constaté que les iodures d'alcoyles donnent des rendements supérieurs de 10 % à celui des bromures.

Le tableau I donne une vue d'ensemble des propriétés des esters α-cétoniques ainsi préparés.

TABLEAU I.

R.	É (mm Hg).	$d_{20°}$.	I.R$_D^{20°}$.	R. M. Calculé.	R. M. Théorique.	Rdt %.
C_7H_{15}........	195°/18	0,9501	1,4426	70,88	70,92	65-70
C_8H_{17}........	205°/18	0,9423	1,4435	75,47	75,55	60
C_9H_{19}........	210°/18	0,9350	1,4443	80,16	80,17	60
$C_{10}H_{21}$........	217°/18	0,9290	1,4451	84,82	84,79	55
$C_{11}H_{23}$........	225°/18	0,9234	1,4460	89,52	89,49	55
$C_{12}H_{25}$........	241°/22	0,9194	1,4468	94,10	94,02	50

La saponification de la fonction ester par la potasse alcoolique, conduisant à une ouverture du cycle, a permis d'isoler les acides adipiques-α substitués : (Rdt 95 %).

TABLEAU II.

R.	F (° C).	Indices d'acide Trouvés.	Indices d'acide Théoriques.
Heptyl............................	58	454	457
Octyl............................	72	429	434
Nonyl............................	74	405	411
Décyl............................	67 à 68	388	391
Un décyl..........................	86	361	370
Dodécyl..........................	84	851	356

Par action de l'anhydride acétique, nous avons recyclisé ces acides et avons ainsi pu isoler les cyclopentanones-α substitués avec un rendement de 80 % (*voir* tableau III).

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 47, 1930, p. 305.

TABLEAU III.

R.	E (°C). 20 mmHg.	$d_{20°}$.	$IR_D^{20°}$.	R. M. calculé.	R. M. théorique.	Semi-carbazone F (°C).	N % théorique.	N % trouvé.
C_7H_{15}	141	0,8880	1,4521	55,31	55,42	187,5	17,57	17,55
C_8H_{17}	156	0,8850	1,4535	59,93	60,04	185,5-186	16,60	16,55
C_9H_{19}	169	0,8819	1,4547	64,57	64,66	184	15,73	15,68
$C_{10}H_{21}$	182	0,8791	1,4559	69,25	69,27	183	14,91	14,82
$C_{11}H_{23}$	193	0,8766	1,4572	73,97	73,89	181,5	14,23	14,18
$C_{12}H_{25}$	210	0,8758	1,4583	78,51	78,54	181	13,59	13,52

(En admettant une erreur de 0,0002 sur la densité et l'indice de réfraction, la précision obtenue sur la réfraction moléculaire est de ± 0,05.)

Il est intéressant de signaler que les cétones dont le radical alkyl renferme de 7 à 10 atomes de carbone ont une odeur agréable et pourraient éventuellement être utilisés en parfumerie. Un tel emploi a d'ailleurs été signalé pour les hexylcyclopentanones ([2]).

Par réduction par la méthode de Wolff Kishner modifiée ([3]), nous avons pu préparer les heptyl, octyl, et dodécylcyclopentanes (déjà connus).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de l'(amino-2₁ éthyl)-2 benzofurane et de ses dérivées* N *substitués*. Note (*) de MM. **Michel Polonovski** †, **Marcel Pesson** et **Henri Kornowski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étude de la synthèse de (l'amino-2₁ éthyl)-2 benzofurane. La réaction de Leuckart paraît donner les meilleurs rendements. La même méthode permet d'obtenir les dérivés N monosubstitués de cette amine. Les dérivées N disubstitués ne peuvent être préparés qu'avec de mauvais rendements, des obstacles d'ordre stérique perturbant alors la réaction.

Les dérivés des dialcoylaminométhyl-2 dihydrobenzofuranes ont déjà fait l'objet de nombreux travaux pharmacodynamiques et chimiques. Il semble que les dérivées correspondants du benzofurane soient moins connus. Les rapports assez étroits de certaines de ces substances avec les α-phénoxy-isopropylamines dont nous avons étudié, ces dernières années, la chimie ([1]) et la pharmacodynamie ([2]), nous ont amenés à effectuer des recherches sur la

([2]) Arno Müller, *Fette und Seifen*, 53, 1951, p. 462-466.

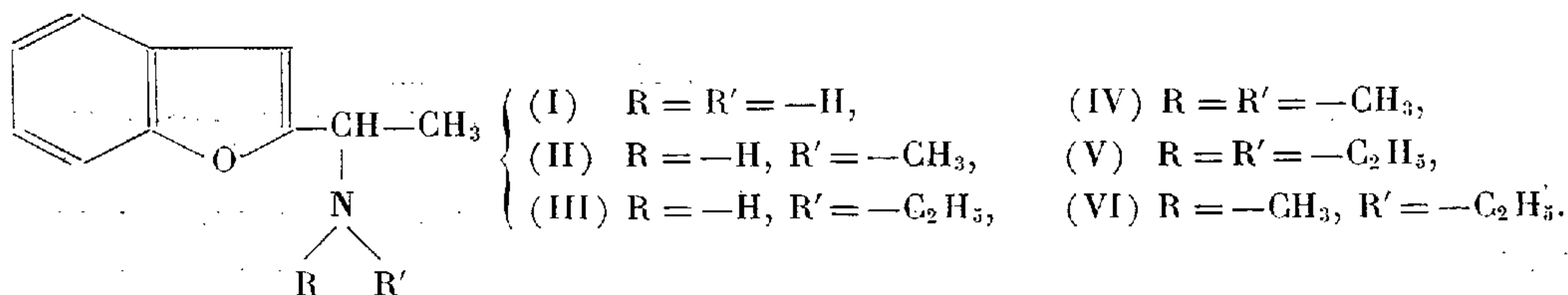
([3]) G. Lock, *Oster Chem. Ztg.*, 50, 1949, p. 5-8.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) M. Polonovski, M. Pesson et J. Bededeu, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1120.

([2]) M. Polonovski, H. Schmitt et A. Pelou, *Archiv. Int. Pharm. et Thér.*, 94, 1953, p. 127.

synthèse de l'(amino-2_1 éthyl)-2 benzofurane (I) et de ses dérivés N substitués.



L'(amino-2_1 éthyl)-2 benzofurane a été décrit par R. Stoermer et M. Schäffer [3] qui l'ont préparé par réduction de l'oxime de l'acétyl-2 coumarone, au moyen de l'amalgame de sodium. Cette méthode ne nous a donné que des rendements faibles (de l'ordre de 10 %). De même, la réduction de l'oxime par l'hydrure de lithium-aluminium ne fournit (I) qu'avec des rendements faibles. C'est pourquoi, nous avons étudié la préparation de cette amine par la réaction de Leuckart : le rendement (25 %), bien que supérieur à celui des méthodes précédentes, est abaissé par la formation de résines.

L'amine obtenue, $É_{18}$ 137-138°, est identique au produit préparé selon Stoermer. Son chlorhydrate *anhydre* (trouvé %, C 60,81 ; H 5,83 ; N 6,91 ; Cl 17,84 ; calculé %, C 60,71 ; H 6,12 ; N 7,08 ; Cl 17,94), fond à 160-161° [4], par exposition à l'air, ce chlorhydrate fixe une demi molécule d'eau (trouvé %, C 58,10 ; H 6,29 ; N 6,77 ; calculé %, C 58,08 ; H 6,34 ; N 6,78). Cet hémihydrate fond vers 120°, puis se solidifie pour fondre à nouveau vers 160°. Le point de fusion indiqué par Stoermer et Schäffer pour le chlorhydrate (114°) se rapporte sans doute à cet hémihydrate. Nous avons en outre préparé les sels suivant de l'amine (I) : le picrate F vers 220° (décomposition) (trouvé %, C 48,97 ; H 3,75 ; N 14,13 ; calculé %, C 49,22 ; H 3,61 ; N 14,36) ; l'oxalate acide recristallise de l'alcool en retenant une molécule de solvant (F vers 105°) (trouvé %, C 56,68 ; H 6,79 ; N 4,80 ; calculé %, C 56,52 ; H 6,44 ; N 4,71) qu'il perd par chauffage à 80° sous vide (trouvé %, C 57,03 ; H 5,30 ; N 5,65 ; calculé %, C 57,34 ; H 5,22 ; N 5,57), le sel anhydre fond à 163-165° ; le succinate acide recristallisé de l'eau retient une molécule de solvant F 88-89° (trouvé %, C 56,30 ; H 5,65 ; N 4,47 ; calculé %, C 56,52 ; H, 6,44 ; N 4,71).

Pour obtenir des dérivés N substitués de l'amine (I), nous avons généralisé la réaction de Leuckart, en utilisant les dérivés formylés d'amines primaires et secondaires. Nos résultats peuvent être résumés comme suit : avec les dérivés formylés d'amines primaires simples, il se forme moins de produits résineux qu'avec la formamide et les rendements sont meilleurs. Avec les dérivés formylés d'amines secondaires, bien que les produits goudronneux ne soient pas importants, les rendements sont très sensiblement diminués, sans doute par suite d'encombrement stérique. Nous avons ainsi préparé le (méthylamino-2_1

(3) *Berichte*, 36, 1903, p. 2868.

(4) Les points de fusion sont les points de fusion *instantanée*, pris au bloc Maquenne.

éthyl)-2 benzofurane (II) E_{13} 127-129° (Rdt 48 %); chlorhydrate F 175-176° (déc.) (trouvé %, C 62,01; H 6,57; N 6,85; Cl 16,32; C calculé %, 62,39; H 6,66; N 6,62; Cl 16,75); l'(éthylamino-2_1 éthyl)-2 benzofurane (III) E_{15} 138° (Rdt 45 %), chlorhydrate F 147-148° (trouvé %, C 63,88; H 7,53; N 6,22; Cl 15,72; calculé %, C 63,82; H 7,15; N 6,20; Cl 15,71); le NN diméthyl (amino-2_1 éthyl)-2 benzofurane (IV) E_{16} 133-135° (Rdt 13 %), chlorhydrate F 166-167° (trouvé %, C 63,54; H 7,02; N 6,44; Cl 15,78; calculé %, C 63,83; H 7,15; N 6,20; Cl 15,71), iodométhylate F 166-167° (déc.) (trouvé %, I 38,77; calculé %, I 38,33); le NN diéthyl (amino-2_1 éthyl)-2 benzofurane (V) E_{15} 144-146° (Rdt 5 %), ne donne pas de chlorhydrate cristallisé; picrate F 137-138° (trouvé %, C 53,42; H 5,05; N 12,59; calculé %, C 53,79, H 4,97; N 12,55).

L'amine (IV) peut être obtenue avec un rendement de 65 % par méthylation de (II) selon la méthode de Eschweiler-Clark; cette même technique, appliquée à (III) nous a permis de préparer le N-méthyl N-éthyl (amino-2_1 éthyl)-2 benzofurane (VI), E_{15} 139-140° (Rdt 75 %), dont le chlorhydrate n'a pu être obtenu cristallisé, picrate F 151-152° (trouvé %, C 52,98; H 5,02; N 12,89; calculé %, C 52,75; H 4,66; N 12,96).

Des essais pour hydrogéner catalytiquement ces amines en dérivés correspondants du dihydrobenzofurane, ont échoué; nous n'avons pu observer une hydrogénation sélective quel que soit le catalyseur (platine ou nickel Raney) ou la forme de la base (chlorhydrate ou base libre).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du thionacétate d'éthyle sur quelques aminoalcools.* Note de MM. **Pierre Kornmann** et **Albert Funke**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action du thionacétate d'éthyle sur des aminoalcools de formule générale $Ar{-}CHOH{-}CH(NH_2){-}R$ où $Ar{=}C_6H_5$ ou $NO_2{-}C_6H_4$ et $R{=}H$, CH_3, CH_2OH ou $COOC_2H_5$ ne conduit à des thioamides que pour $R{=}H$ ou CH_3 (dans ce dernier cas uniquement en série érythro). Dans les autres cas on obtient les méthyl-2 oxazolines-2 correspondantes.

En essayant de préparer les thioamides dérivés du *p*-nitrophénylsérinol, d'après la réaction signalée par Sakurada [1]

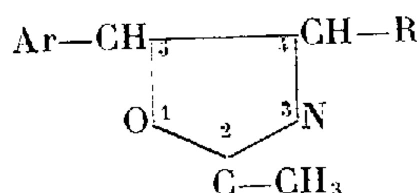


$$RNH_2 + CH_3{-}CS{-}OC_2H_5 \rightarrow RNH{-}CS{-}CH_3 + C_2H_5OH$$

nous avons été amenés à étudier l'action du thionacétate d'éthyle sur quelques aminoalcools de formule générale $Ar{-}CHOH{-}CH(NH_2){-}R$ où $Ar{=}C_6H_5$ ou $p{-}NO_2{-}C_6H_4$ et $R{=}H$, CH_3, CH_2OH ou $COOC_2H_5$. Pour $Ar{=}C_6H_5$ et $R{=}H$, nous avons pu isoler sans difficulté le thioamide correspondant.

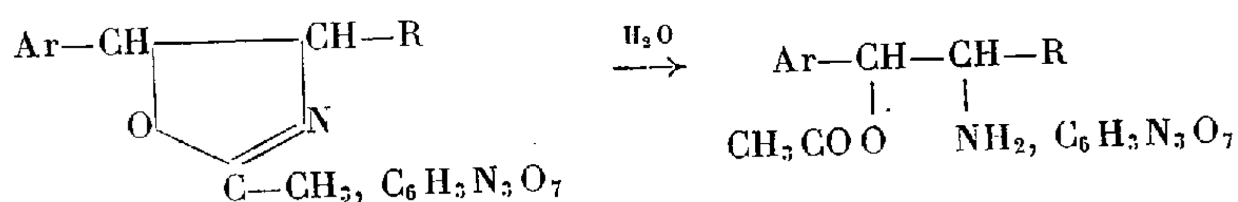
(1) *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **2**, 1927, p. 307-310.

Pour $Ar=C_6H_5$ et $R=CH_3$, en série érythro, on obtient le thioamide cherché en opérant à froid. A chaud, il se forme la méthyl-2.4 phényl-5 oxazoline-2, en même temps que se dégage de l'hydrogène sulfuré. Cette dernière réaction se retrouve dans tous les autres cas donnant naissance aux oxazolines de formule générale



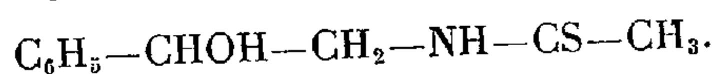
Ar et R représentant les radicaux cités plus haut.

Partie expérimentale. — On emploie le thionacétate d'éthyle sans solvant dans la proportion de 3 cm³ par gramme d'aminoalcool. La réaction se produit à froid en 20 à 30 mn. Elle est achevée lorsque l'aminoalcool est dissous. Dans le cas de l'érythro β-phénylsérinol, la réaction demande plusieurs heures à la température ordinaire. Lorsque l'oxazoline obtenue est un solide, on l'isole facilement par refroidissement de la solution. Les oxazolines liquides sont isolées par distillation dans un tube à boules et caractérisées par leur picrate. Dans certains cas, il se produit une réaction analogue à celle qu'a observée Bretschneider [2] pour la dichlorométhyl-2 oxazoline-2, c'est-à-dire une ouverture du cycle entraînant la formation du picrate de l'*o*-acétylaminoalcool correspondant, soit spontanément lors de l'addition de la solution d'acide picrique, soit lors de la recristallisation du picrate de l'oxazoline dans un solvant aqueux.



Les corps suivants ont été synthétisés [3].

dl-N-thioacétyl-β-oxy-β-phényléthylamine



$C_6H_5-CHOH-CH_2-NH-CS-CH_3$.

Recristallisable dans le benzène; F 124° (à partir de la *dl*-β-oxy-β-phényléthylamine). Analyse : calculé %, C 61,53; H 6,66; S 16,40; trouvé %, C 61,28; H 6,51; S 16,42.

dl-thioacétamido noréphédrine $C_6H_5CHOH-CH-(NH-CS-CH_3)CH_3$. — Recristallisable dans le benzène F 156° (par action du thionacétate d'éthyle sur la *dl*-noréphédrine à froid). Analyse : calculé %, C 63,20; H 7,18; N 6,70; S 15,30; trouvé %, 63,50; H 7,01; N 6,48; S 15,02.

(2) Bretschneider et coll., *Mh. Chem.*, 85, 1954, p. 882.

(3) Les points de fusion de tous les picrates cités dans ce travail sont des points de fusion instantanée déterminés au bloc Maquenne.

Méthyl-2.4 phényl-5 oxazoline-2. — Préparée à chaud à partir de la *dl*-noréphédrine et purifiée par distillation en tube à boules sous 0,003 mm (température du bain d'air : 85°).

Picrate F 158°. Analyse : calculé %, C 50,50; H 3,97; N 13,86; trouvé %, C 50,40; H 4,10; N 13,62. Par recristallisation dans l'eau ce picrate se transforme en picrate d'*o*-acétyl noréphédrine F 203°. Analyse : calculé %, C 48,30; H 4,25; N 13,25; trouvé %, C 48,09; H 4,23; N 13,10.

ψ-méthyl-2.4 phényl-5 oxazoline-2. — Préparée à partir de la *dl*-nor-γ-éphédrine et purifiée par distillation en tube à boules sous 0,003 mm (température du bain d'air : 85°).

Picrate F 143°. Analyse : calculé %, C 50,50; H 3,97; N 13,86; trouvé %, C 50,82; H 3,85; N 13,65. Ce picrate se transforme par recristallisation dans l'eau en picrate d'*o*-acétyl-nor-ψ-éphédrine F 180°. Analyse : calculé %, C 48,30; H 4,25; N 13,25; trouvé %, C 48,28; H 4,08; N 13,08.

ψ-méthyl-2 hydroxyméthyl-4 phényl-5 oxazoline-2. — Préparée à partir du *dl*-thréo phényl-1 amino-2 propanediol-1.3 F 115°. Déjà décrite dans la littérature.

Méthyl-2 hydroxyméthyl-4 phényl-5 oxazoline-2. — Recristallisable dans le benzène F 128°. (A partir du *dl*-érythro phényl-1 amino-2-propane diol-1.3). Analyse : calculé %, C 69,20; H 6,81; N 7,33; trouvé %, C 69,26; H 6,56; N 7,30.

ψ-méthyl-2 hydroxyméthyl-4 p-nitrophényl-5 oxazoline-2. — F 158° (à partir du *dl*-thréo *p*-nitrophényl-1 amino-2 propanediol-1.3). Déjà décrite dans la littérature.

ψ-méthyl-2 carbétoxy-4 phényl-5 oxazoline-2. — Préparée a partir du thréo β-phénylsérinate d'éthyle et purifiée par distillation en tube à boules sous 0,001 mm (température du bain d'air : 120°). Analyse : calculé %, C 66,90; H 6,44; N 6,02; trouvé %, C 66,66; H 6,32; N 6,16.

Il ne nous a pas été possible d'isoler l'oxazoline sous forme de picrate. L'acide picrique en solution aqueuse précipite immédiatement le picrate de l'*o*-acétyl-β thréo phénylsérinate d'éthyle recristallisable dans l'eau. F 181°. Analyse : calculé %, C 47,50; H 4,17; N 11,67; trouvé %, C 47,32; H 4,05; N 11,80.

Par l'ouverture du cycle de la méthyl-2.4 phényl-5 oxazoline-2 au moyen d'une solution alcoolique de sulfure d'ammonium ([4]) on obtient la thioacétamido noréphédrine déjà mentionnée plus haut. Cette même méthode appliquée à la Ψ-méthyl-2 hydroxyméthyl-4 phényl-5 oxazoline-2 ne nous a pas conduits au thioamide correspondant.

([4]) GOLDBERG et KELLY, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1919.

CRISTALLOGRAPHIE. *Morphologie et structure cristalline.* Note (*) de M. **Raymond Kern**, présentée par M. Charles Mauguin.

Récemment, Hartman et Perdock ([1]), puis Hartman ([2]), ont publié une théorie de la morphologie cristalline basée sur des considérations de chaines de liaisons importantes (« Periodic Bond Chain » = PBC) qui traversent l'édifice cristallin. D'après elle, les faces cristallines qui contiennent approximativement dans leur plan le plus grand nombre de PBC ont la plus grande importance morphologique; elles sont dites du type F. Les faces de moindre importance, dites S, ont dans leur plan un seul PBC et celles qui n'en contiennent aucun, dites K, sont d'une importance très faible ([3]).

La vérification de cette théorie a été faite par Hartman ([2]) en utilisant, en grande partie, les données de la littérature sur l'observation des cristaux naturels. Or, on sait que la composition du milieu de croissance peut modifier radicalement les formes cristallines. Seule l'expérimentation peut donc permettre la vérification correcte de cette théorie.

En dehors de l'influence des matières étrangères contenues dans les solutions, les conditions de sursaturation de la solution pure peuvent modifier les formes cristallines d'une manière importante ([4]).

Nous donnons ci-après de nouveaux changements de faciès en milieu pur, obtenus sur des cristaux appartenant à différents types structuraux, en agissant simplement sur le facteur sursaturation. Le solvant est toujours l'eau, sauf indication contraire. Nous indiquons sommairement dans un tableau les formes observées à sursaturations croissantes. Conformément à la théorie d'Hartman([2]), nous ajoutons aux notations des formes observées la notation F, S, K.

Dans un travail précédent ([4]), nous avons montré qu'on peut rendre compte de ces changements de faciès en faisant l'hypothèse d'une solvatation des ions superficiels du cristal. Les nouveaux exemples, figurant dans ce tableau, confirment également cette interprétation.

La théorie du (PBC) d'Hartman doit être précisée comme suit : Lorsqu'une cristallisation a lieu dans un solvant pouvant avoir des interactions (solvatation) fortes avec les ions du cristal, les formes du type F apparaissent à faible sursaturation; si la sursaturation est plus élevée certaines formes F_2, F_3, ... ou S_1, S_2, ... peuvent également se manifester; les formes K prennent en général une grande importance à sursaturation élevée.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) *Konikl. Nederl. Akad. Van Wetenschappe Amsterdam*, B, 55, n° 2, 1952, p. 1.

([2]) Thèse Groningen (1953) : *Relations between structure and morphologie of crystals.*

([3]) Les dénominations F, S, K sont celles adoptées par Burton et Cabrera, *Disc. Farad. Soc.* n° 5, 1949, p. 33; F : flat faces; S : stepped faces; K : kinked faces.

([4]) R. Kern, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* n° 7-9. 1953, p. 325.

Type structural.	Sursaturation faible.	Formes observées à sursaturations croissantes	Sursaturation forte.	
$NaCl$	(100) F;		(111) K	
$CsCl$	(110) F;		(100) K_1;	(111) K_2
KIO_3	(100) F_1;	(110) F_2;	(111) F_3	
$NaNO_3$	(100) F;		(111) K	
$K_2Pt(SCN)_6$, Solvant C_2H_5OH	$(11\bar{2}1)$ F	$(10\bar{1}0)$ S_1; $(11\bar{2}2)$ S_2;	(0001) K	
$NaClO_3$	(100) F;		1/2 (111) K	
$Ca(NO_3)_2$	(111 F_1;	(100) F_2;	(111) F_1	
$RR'(SO_4)_2, 12H_2O$ ...	(100) F_1,	(111) F_3; (111) F_3, (100) F_1, (110) F_2;	(111) F_3	
CaF_2	(111) F;		(100) K	
K_2PtCl_6	(111) F;		(100) K	
$Ni(NH_3)_6Cl_2$	(111) F;		(100) K	
$Ni(NH_3)_6(NO_3)_2$	(111) F;		(100) K	
$(NH_4)_3AlF_6$	(111) F;		(111) F,	(100) K
CdI_2	(0001) F;		$(10\bar{1}1)$ K	

Remarque : Lorsqu'on définit des chaines de liaisons secondaires les faces sont dénommées F_2, F_3 ou S_2, S_3. Les faces contenant les chaînes principales sont nommées F ou S tout court.

Dans un mémoire ultérieur le problème sera discuté en détail.

GÉOLOGIE. — *Définition d'une assise intermédiaire entre Stéphanien et Autunien dans les sondages du Crié et du Ponsard (Bassin houiller et permien de Blanzy et du Creusot, Saône-et-Loire).* Note de Mme **Marguerite Grangeon**, MM. **Robert Feys** et **Charles Greber**, présentée par M. Pierre Pruvost.

R. Zeiller (1) distinguait dans le bassin de Blanzy un Stéphanien moyen et un Stéphanien supérieur, ce dernier caractérisé par *Odontopteris minor*. En réalité, P. Corsin (2) l'a récemment démontré, toutes les couches exploitées à Montceau, aussi bien dans les découvertes (assise « des carrières ») que dans les puits (assise « de Blanzy ») renferment la flore du Stéphanien moyen.

Les sondages de reconnaissance situés au Nord des exploitations de Montceau, au-delà du système d'accidents qui séparent le Houiller exploité et le « Permien » de la zone centrale, ont trouvé à des profondeurs variables le Stéphanien moyen daté, productif ou non (sondage de Sanvignes), surmonté d'une puissante série, dont seuls les termes supérieurs pouvaient

(1) *Bassin houiller et permien de Blanzy et du Creusot.* Fasc. II : flore fossile. Gites minéraux, 1906.

(2) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 858.

être rapportés à l'Autunien grâce à une flore à *Walchia* et *Callipteris*. La limite entre le Stéphanien moyen et l'Autunien n'y est jamais nette, le passage se faisant par une zone ambiguë, dépourvue de fossiles caractéristiques, et aux caractères pétrographiques variables suivant les sondages.

Cependant dans les anciens travaux de Perrecy, malheureusement inaccessibles aujourd'hui, Schnaebelé ([3]) a récolté *Toeniopteris multinervis* Weiss; on pouvait donc supposer l'existence à cet endroit de couches plus récentes que celles de Blanzy, de la zone « stéphano-autunienne » pense M. J. Louis ([4]), ou de la partie supérieure du Stéphanien, croyons-nous plutôt à la suite de nouvelles observations.

Les Houillères de Blanzy effectuent actuellement une importante campagne de sondages de recherches. Parmi ceux-ci les deux sondages du Crié et du Ponsard, exécutés dans la région de Perrecy, nous ont permis de définir pour la première fois dans le bassin, avec certitude, les caractères de cette assise intermédiaire. Nous avons pu y observer, au-dessus du Stéphanien moyen (faciès schisto-gréseux gris et noir) une série de schistes gréseux gris verdâtre, d'arkoses à feldspaths roses et de conglomérats polygéniques, dans laquelle nous avons trouvé une flore dont les espèces les plus caractéristiques sont les suivantes :

Toeniopteris multinervis Weiss, *Odontopteris subcrenulata* Rost, *Odontopteris reichi* Gutb., *Pecopteridium costei* Zeil., *Callipteridium gigas* Gutb., *Neuropteris planchardi* Zeil., *Walchia piniformis* Schlot.

Nous proposons de désigner provisoirement cette série, dont la flore est ici bien définie, sous le nom d'*assise du Ponsard.*

Vers le haut, cette série passe à des argilolites bariolées vert et chocolat, associées à des conglomérats polygéniques, auxquels succèdent en concordance des couches où s'installe une flore à *Callipteris conferta* Stern. Elle correspond, donc d'une part, dans la série d'Autun, à l'assise de Molloy-Igornay, telle qu'elle a été définie par P. Pruvost ([5]) et d'autre part probablement dans celle de Saint-Étienne, à la partie supérieure de l'assise d'Avaize, ou zone de Bellevue ([6]). Nous y avons récolté une aile d'Insecte du genre *Phylloblatta* Hand., en cours d'étude par D. Laurentiaux.

L'épaisseur de cette assise intermédiaire est de l'ordre de 200 m au moins, mais ne peut être déterminée exactement en raison d'une tectonique très complexe. En effet, la faille dite « permienne » de Perrecy, qui est une grande faille hercynienne de subsidence, s'est révélée avoir un rejeu inverse post-jurassique. Nos levers de surface et l'étude de la couverture mésozoïque

---

([3]) Étude inédite, 1920.

([4]) *Thèse*, 1954, Lyon, Imp. Lémery et fils.

([5]) *Congrès du Centenaire de l'A. I. Lg, Section Géologie*, Liége, 1947.

([6]) P. Pruvost, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 67, séance du 17 décembre 1947, 1949, p. 279.

dans les sondages, situés de part et d'autre de cette faille, nous montrent que ce rejeu inverse est de 90 m dans la région de Perrecy. Il en résulte un grand bouleversement des terrains, et une tectonique d'écailles amenant des superpositions anormales. C'est ainsi qu'au sondage du Ponsard, par exemple, on observe le Stéphanien daté surmontant, par l'intermédiaire d'une brèche de faille, une série à *Callipteris conferta*, donc autunienne.

Soulignons enfin que ces observations nous montrent l'apparition, dès la partie supérieure du Stéphanien, de faciès colorés qu'en l'absence de fossiles, on avait jusqu'ici coutume à Blanzy d'attribuer au « Permien ».

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Un mode de dégagement probable de certains dômes granitiques*. Note (*) de M. **Gabriel Rougerie**, transmise par M. Théodore Monod.

Les processus d'érosion jouant sur un plan horizontal sont généralement admis aujourd'hui comme explication des topographies si particulièrement tropicales, les paysages à *Inselberge*. Depuis Penck, Davis ou Freise, tous les auteurs voient l'élaboration de ces reliefs comme le résultat d'actions qui font reculer les versants plus ou moins parallèlement à eux-mêmes. Qu'il s'agisse d'un travail d'ablation dû à une érosion d'ordre linéaire, ou de phénomènes de dissolution jouant sur les versants, d'érosion en nappe dans la roche saine, ou d'un nettoyage par le ruissellement de la pellicule de produits d'altération développée sur les flancs du relief, qu'il s'agisse du recul des escarpements de la morphogénèse de pédiplanation ou d'érosion latérale, l'essentiel du travail d'érosion est considéré comme s'effectuant de proche en proche dans le plan horizontal.

Au fond, quel que soit le processus défendu, l'*Inselberg* se trouve ainsi défini comme relief résiduel de position : le dernier bastion résistant entre des vallées ou des pédiplaines.

Il paraît intéressant de proposer à l'attention des observations effectuées aux confins des domaines tropical-sec et tropical-humide, en Côte-d'Ivoire et en Guinée.

La profondeur de l'altération des roches en pays subéquatoriaux est universellement connue. Tout est noyé sous un manteau qui conditionne l'essentiel de la morphogénèse. Dans cette masse de produits meubles, en régions granitiques, des noyaux de roche saine demeurent emballés. Simples boules parfois, ils peuvent atteindre des dimensions considérables. L'essentiel des conditions du façonnement de ces boules est révélé par des coupes, notamment par la falaise marine qui tranche les formations cristallines. L'altération a joué le long des plans de diaclases, créant une masse

(*) Séance du 20 décembre 1954.

réticulée, tantôt saine, tantôt pourrie. A l'extrême on passe aux blocs ovoïdes noyés dans le manteau d'altération. Pour des raisons identiques, la surface de contact de la roche-mère et du manteau est remarquablement irrégulière. Ce fait est confirmé par les forages. Profondément pourri et ameubli dans les zones davantage diaclasées, le substratum forme des dos ailleurs. A cette part primordiale de la texture s'ajoutent occasionnellement les différenciations d'ordres cristallographique et chimique.

Nous pensons qu'un déblaiement du manteau peut, en certaines conditions, amener l'émergence des points hauts de la roche enfouie.

On peut aisément constater le jeu de ce déblaiement sélectif. Au stade élémentaire, il s'agit de l' « érosion en nappe » de la terminologie pédologique : sur les hauts de la topographie, le ruissellement diffus entraîne les éléments fins du sol, et les individus grossiers, graviers ou gravillons, demeurent. De même manière, des blocs sont dégagés, et l'on observe des amoncellements de chaos, par simple déblaiement des arènes et sols intersticiels. Nous croyons que des dos granitiques peuvent être mis en relief par ce même processus.

Il existe en forêt dense équatoriale des collines frangées, tout autour de leur base, par des affleurements de granite dénudé. Il ne paraît pas s'agir là de reliefs résiduels définis par recul des pentes d'un interfluve. Pas davantage de formes fossilisées. Ce sont probablement des pointements de roches plus résistantes à l'altération générale; le déblaiement joue dans les produits de cette altération et, en l'état actuel, la roche du pointement encore oblitéré se trouve dégagée dans le tiers inférieur des versants, là où s'exercent une certaine accélération et une augmentation du ruissellement, éventuellement aidées par l'évacuation des débris par un ruisselet proche.

Mais, en zone forestière subéquatoriale, les dômes sont l'exception, la topographie est essentiellement développée sur le manteau d'altération. Cela tient à l'équilibre entre processus d'érosion qui déblaient et processus d'altération qui attaquent la roche suivant son plan de contact avec les formations meubles issues d'elle. Ces produits, dans le climat ici réalisé, constituent toute l'année une formation-éponge à la base de laquelle se poursuit l'hydrolyse; le manteau s'accroît par le bas plus vite qu'il n'est décapé en surface, ou, au moins, demeure en état d'équilibre.

En pays tropicaux-secs cet équilibre est rompu. La plus grande part de l'année, le manteau d'altération ne joue plus que mal ou point ce rôle de formation-éponge favorisant l'hydrolyse. L'érosion gagne de vitesse. Les produits meubles sont déblayés, des blocs émergent, des pointements granitiques peuvent atteindre la surface.

A partir de ce point de l'évolution, toutes les chances se trouvent en faveur des pointements dénudés. S'ils sont importants, le déblaiement se poursuivant assurera leur mise en valeur progressive. Mais surtout la

surface dénudée ne prêtera que peu de prises à l'érosion : le ruissellement y est embryonnaire, les matériaux manquent, l'altération est insignifiante en l'absence de la formation-éponge. Tandis que tout autour, là où règne encore cette formation, l'altération en profondeur de la roche pourra continuer son œuvre.

Il existe des pointements granitiques recoupés par des rivières. De tels faits posent des problèmes dans l'interprétation de ces reliefs par la notion de recul des versants. Dans la genèse proposée, ces accidents se ramèneraient à un cas commun de surimposition du cours d'eau au-dessus du manteau, avant dégagement de la roche.

Il nous paraît, en résumé, valable de prendre en considération, dans la genèse de certains dômes, l'éventualité d'un déblaiement d'une province initialement revêtue d'un profond manteau d'altération du type tropical-humide, soit à la faveur de vicissitudes épéirogéniques ou cycliques, soit à la suite d'un passage en climat de type plus sec.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations sur la consolidation des sédiments calcaires dans les régions tropicales; consolidation récente de spicules d'Alcyonaires.* Note de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La première grande discussion sur le mécanisme de la consolidation des sédiments de plage dans les régions tropicales date de 1851-1853. Dana et Horsford en furent les auteurs ([1]). Pour Dana, qui avait déjà exprimé son opinion en 1849 ([2]), la cimentation est le fait de la dissolution de carbonate de calcium par les eaux de pluie ou de l'océan, chargées d'acide carbonique, et de sa précipitation par évaporation. Le carbonate de calcium ainsi précipité constitue un ciment reliant les éléments de diverses grosseurs et origines du socle corallien ou des plages. Dana cite l'exemple de Makatea où, dans les cavernes de la falaise (comme j'ai pu le constater personnellement), a lieu une précipitation abondante, spectaculaire, de calcaire, par évaporation des eaux de ruissellement, précipitation formant des stalactites et stalagmites ou un enduit agglomérant les sédiments restant dans ces cavernes. Horsford attribue la consolidation à la présence de matière organique dont la décomposition provoque la formation dans l'eau de CO_3Ca qui se dépose après évaporation.

Depuis, les nombreux auteurs qui ont étudié la question n'ont fait qu'exprimer les mêmes idées. [Entre autres, tout récemment, Ginsburg ([3]).]

([1]) Horsford, *Proc. Amer. Assoc.* (1851), 1852, p. 207; *Amer. J. Sc. and Arts*, 14, 1852, p. 245; *Edinburgh New Philos. J.*, 1853, p. 56.
Dana, *Amer. J. Sc. and Arts*, 14, 1852, p. 76-84 et 410; *ibid.*, 16, 1853, p. 357.

([2]) *U. S. Expl. Exped.*, 10, Geology, 1849.

([3]) *Journal of sedimentary petrology*, 23, n° 2, 1953.

Cependant à l'acide carbonique, Field ([4]) ajoute l'acide humique et, aux bactéries décomposant la matière organique, Drew ([5]) ajoute une bactérie dénitrifiante qui serait susceptible de précipiter CO_3Ca. Cloud ([6]) pense que l'activité biologique de petites Algues microscopiques, cyanophycées, joue un grand rôle dans la précipitation interstitielle de carbonate de calcium. Nesteroff ([7]) parle d'une manière très vague de micro-organismes (Bactéries ?); on ne voit pas bien la liaison de son hypothèse avec le fait nouveau qu'il annonce; ce qu'il appelle le ciment, présente un substratum organique.

Si nous exceptons Drew, dont l'opinion est basée sur la culture de bactéries sur des milieux comportant des composés organiques de calcium, comme l'a fait remarquer Lipman ([8]), puis Cloud et Nesteroff dont les idées ne sont pas bien précises, tous les autres auteurs ont exprimé des hypothèses faisant intervenir la précipitation (entre les grains de sable) de CO_3Ca, formant ciment, par évaporation de l'eau dans la zone intercotidale, que ce CO_3Ca précipité soit le résultat de la dissolution du calcaire par des eaux acides ou de l'activité des bactéries en présence de matière organique.

Les recherches que je poursuis depuis une quinzaine d'années sur le calcaire chez les organismes marins, et les observations que je viens de faire en Océanie française, en Nouvelle-Calédonie et à Nhatrang (Viet-Nam) m'ont conduit à considérer toutes ces hypothèses comme purement spéculatives. L'erreur provient de la comparaison du roc de plage, à l'agglomérat de sédiments par une formation de nature stalagmitique. Nous avons maintenant la preuve que la consolidation des sédiments calcaires peut avoir lieu sous l'eau, de 2 à 5 m, en l'absence de dissolution suivie de précipitation de calcaire par évaporation, puisque le phénomène a lieu en dessous de la zone de balancement des marées. En effet, dans la baie de Cauda, près de Nhatrang, au Viet-Nam, j'ai récolté entre 2 et 5 m de profondeur, dans une zone ne découvrant jamais, environ 300 exemplaires d'Alcyonaires du genre *Sinularia*. Ces échantillons ont des tailles variées. Il est difficile de dire leur âge, mais nous pouvons admettre que le plus volumineux a moins de 100 ans; il y en a qui n'ont guère plus de 10 ans.

On sait que les Alcyonaires ont leur mésoglée bourrée de spicules de diverses catégories, toujours intracellulaires, dont le développement a été décrit en particulier par Mme Tixier-Durivault ([9]). Dans les genres *Micro-*

([4]) *Carnegie Inst. Wash.*, *Year Book*, n° 18, 1919, p. 197.

([5]) *Carnegie Inst. Wash.*, *Year Book*, n° 10, 1911, p. 136, et n° 11, 1912, p. 136.

([6]) *Atoll Res. Bull.*, n° 12, 1952, p. 28.

([7]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2547.

([8]) *Papers depart. Mar. Biol. Carnegie Inst. Wash.*, 19, 1924, publication n° 340, p. 179.

([9]) *Ann. Inst. Océanogr.*, 20, 1940, p. 311.

spicularia et *Sinularia* tout particulièrement, les vieux spicules dont la cellule formatrice est morte, s'accumulent à la base. Dans le genre *Sinularia* nous trouvons une catégorie de spicules géants. On les voit très nettement à l'œil nu; ils atteignent 7 mm de long. A partir d'un certain âge, toute la portion basale de l'animal meurt. Cette partie de la colonie animale constituée de matière organique et de spicules serrés les uns contre les autres, est alors l'objet de l'attaque des bactéries et nous assistons à la consolidation progressive des spicules. Nous avons tous les stades intermédiaires entre l'état actuel et la consolidation parfaite.

J'ai récolté des échantillons dont les bases présentent une croûte lapidifiée, de 1 à 5 cm d'épaisseur, de spicules consolidés, sans aucun élément minéral étranger. Les spicules sont « soudés » par leurs points de contact. selon un mode que je décrirai ultérieurement.

Certes il est absolument évident que la présence de matière organique décomposée par les bactéries est l'élément fondamental du phénomène. Lorsqu'on retire de l'eau ces portions en consolidation, nous constatons que certaines zones sont noires; à l'air elles deviennent ocres. Mais le processus du phénomène est totalement différent de celui supposé par les auteurs, car il n'existe pas de précipitation de calcaire, il n'y a pas de ciment comblant les interstices entre les spicules. Le problème est à reprendre sous cet aspect nouveau.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur l'interprétation des mesures de la couche ionosphérique* F_1. Note (*) de M. **Karl Rawer**, présentée par M. Jean Cabannes.

La « fréquence critique » f_0F_1 exige une définition plus précise. Les valeurs mesurées ne peuvent pas être imputées directement au rayonnement produisant la couche F_1; une correction importante existe, son signe dépend de la théorie admise pour l'origine de la couche F_2.

Parmi les valeurs numériques déduites des ionogrammes la fréquence critique d'une couche est la grandeur qui se prête le mieux à une interprétation directe, elle correspond directement à la valeur maximum de la densité électronique. Or dans la plupart des cas la couche F_1 n'a pas un maximum réel elle se trouve confondue avec la partie inférieure de la couche F_2. Dans la courbe représentant la variation de la densité électronique en fonction de l'altitude la couche F_1 présente un point d'inflexion. Tandis que l'ionogramme d'une couche ordinaire présente une discontinuité pour la fréquence critique, les traces des échos des couches F_1 et F_2 sont continues. Il apparaît un maximum plus ou moins accentué de la hauteur virtuelle ou simplement une trace avec

(*) Séance du 3 janvier 1955.

un point d'inflexion. Dans le premier cas la lecture de ce que l'on appelle « fréquence critique f_0F_1 » est effectuée pour le maximum de la hauteur virtuelle, dans le second cas pour le point de la trace ayant la courbure maximum.

Il convient d'interpréter convenablement la signification physique de ces lectures. Nous utilisons un modèle de répartition de la densité électronique suffisamment proche de la réalité

$$f_0^2 = a^2 + b^2 z + c^2 z^3. \tag{1}$$

Si nous négligeons le champ magnétique terrestre la hauteur virtuelle h' est donnée par

$$h' = f. \int \frac{dz}{\sqrt{f^2 - f_0^2}} \tag{2}$$

(z, altitude; f_0, fréquence de plasma; f, fréquence de l'onde) que l'on ramène à l'intégrale elliptique de première espèce de Legendre.

Les résultats ainsi obtenus montrent que le maximum de la hauteur virtuelle à lieu pour une fréquence, f, supérieure à la valeur de f_0 au point d'inflexion de la répartition de la densité électronique (1). Les valeurs numériques de f_0F_1 ont été interprétées assez fréquemment comme donnant directement les valeurs d'ionisation de la couche F_1, on a pu en déduire des lois pour le rayonnement ionisant. Or le problème se présente d'une manière plus compliquée si l'on admet l'existence d'une « transition » entre les couches F_1 et F_2. En particulier la théorie admise pour l'origine de la couche F_2 intervient d'une façon importante.

La théorie la plus simple admet deux processus d'ionisation différents, chacun produisant indépendamment une couche homogène, l'ionisation de F_2 étant la plus importante. Nous utilisons deux fonctions paraboliques P_1, P_2 représentant la production d'ionisation pour chacune des deux couches. Dans la région de « transition » on obtient par addition une autre fonction parabolique, $P_{1,2}$, présentant un point de rebroussement à la limite inférieure de la région P_2. C'est ce point qui apparaît aussi dans la courbe de la hauteur virtuelle, soit comme point anguleux, soit comme un point d'inflexion. Ainsi la densité électronique déterminée par f_0F_1 est située bien au-dessous du maximum de la production électronique P_1. On lit ainsi une densité électronique trop faible. La correction est fonction de l'altitude de la base de la région P_2. Il existe donc une relation entre la hauteur virtuelle h'_c du point où la lecture de f_0F_1 est effectuée et la correction ; cette dernière est de 16 % si h'_c est égale à la demi-épaisseur de P_1, elle est de 35 % si h'_c est la moitié de cette valeur. La correction est toujours négative ; elle est faible si dans l'ionogramme la couche F_1 apparaît nettement, elle devient importante dans le cas d'une « fusion » presque complète. Or en général les deux couches sont nettement séparées pour les faibles distances

zénithales solaires, on doit s'attendre à une correction négative importante de f_0F_1 pour les grandes distances zénithales solaires, χ. Il en résulte que l'exposant de la loi générale $f_0F_1 = K. \cos^n\chi$, doit être supérieur à la valeur généralement admise.

La théorie de F. L. Mohler (1) admettant pour F_1 et F_2 un seul processus d'ionisation avec diminution rapide du coefficient de recombinaison électronique $\alpha(z)$ (z, altitude) conduit dans certains cas, à l'existence de deux maxima. Nous admettons que la production électronique s'effectue suivant le processus de Chapman. Nous avons examiné différentes lois de variation de $\alpha(z)$ et nous avons été conduits à utiliser la fonction $\alpha = \alpha_2 + \alpha_1/[1 + \exp(az)]$ correspondant à la transition $(\alpha_1 + \alpha_2) \rightarrow \alpha_2$. Ce qui nous conduit aux résultats suivants :

1. La forme de la couche dépend surtout de l'altitude de la région de transition;

2. L'ionisation maximum de la couche supérieure F_2 est beaucoup influencée par l'altitude de la région de transition, elle diminue si cette dernière augmente;

3. La correction par rapport au cas α constant est positive, elle est surtout importante si la couche F_1 est peu visible (la correction dépasse alors 30 %).

Si l'on admet l'hypothèse de Mohler nous obtenons une diminution de f_0F_1 si la séparation des deux couches F_1 et F_2 est plus accentuée ce qui est en accord avec les observations. L'exposant n doit être inférieur à la valeur théorique ce qui est confirmé par l'observation ($n = 0,20$ au lieu de 0,25).

Enfin comme Mohler l'a déjà remarqué les anomalies de la variation journalière et saisonnière de f_0F_2 peuvent être expliquées par les variations d'altitude de la région de transition.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur les conditions de réflexion verticale dans l'ionosphère en présence des chocs et du champ magnétique terrestre. Cas de la couche* E. Note de M. **Dimitri Lepechinsky** et Mlle **Jeanne Durand**, présentée par M. Pierre Lejay.

L'indice de réfraction μ de l'ionosphère pour une onde plane de pulsation p, varie avec $x = 4\pi Ne^2/mp^2$ (e et m, charge et masse de l'électron), c'est-à-dire avec la densité électronique N, d'une manière différente suivant que

$$(1) \qquad \left|\frac{y_T^2}{2y_L}\right| \gtrless z, \qquad \text{où} \quad y_T = \left(\frac{p_H}{p}\right)\cos\theta; \qquad y_L = \left(\frac{p_H}{p}\right)\sin\theta; \qquad y = \frac{p_H}{p};$$

où θ est l'inclinaison du champ magnétique terrestre, $p_H = 2\pi f_H$ où f_H est la gyrofréquence et $z = \nu/p$, ν étant le nombre de chocs entre électrons et molécules ou ions.

(1) *Bur. Stand. J. Res.*, 19, 1937, p. 447 et 559; 25, 1940, p. 507.

Le type de propagation est dit « quasi transversal » (Q. T.) lorsque $z < |y_T^2/2y_L|$; « quasi longitudinal » (Q. L.) lorsque $z > |y_T^2/2y_L|$. La relation (1) étant indépendante de la fréquence considérée, l'inclinaison du champ magnétique terrestre et le nombre de chocs, déterminent le type de propagation correspondant à une région donnée de l'ionosphère.

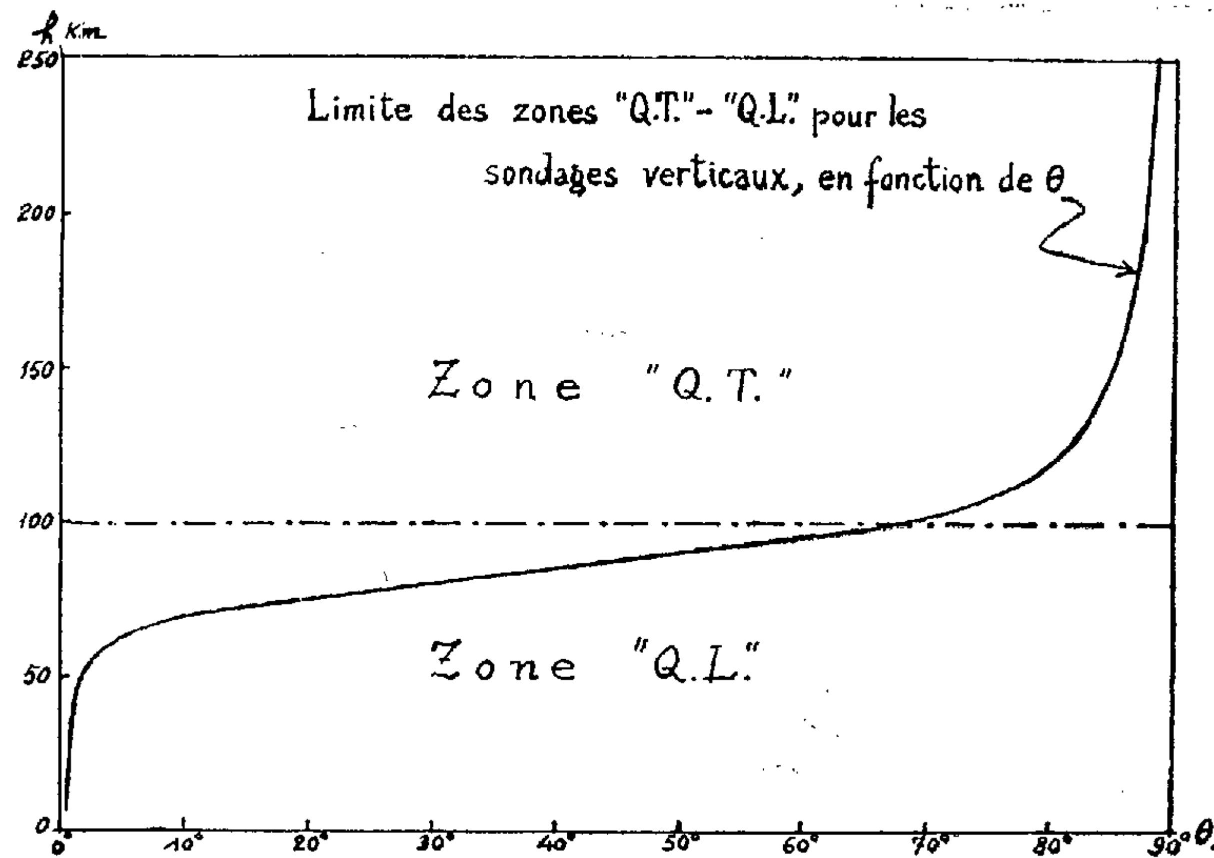


Fig. 1.

La figure 1 représente la variation de l'altitude h à laquelle la condition

$$(2) \qquad z = \left|\frac{y_T^2}{2y_L}\right|, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \nu = \left|\frac{p_H \cos^2\theta}{2\sin\theta}\right|$$

est satisfaite, en fonction de θ, compte tenu des données actuellement admises pour les nombres de chocs à différentes altitudes.

A l'altitude de la couche E ($h = 100$ km), la limite des régions Q.T. — Q.L. se présente aux environs de $\theta = 65°$, c'est-à-dire pour la France approximativement à la latitude de Paris. Suivant que le nombre de chocs ν à 100 km (de l'ordre de 10^6 par seconde) augmente ou diminue, la propagation dans la couche E y est « Q.T. » ou « Q.L. ».

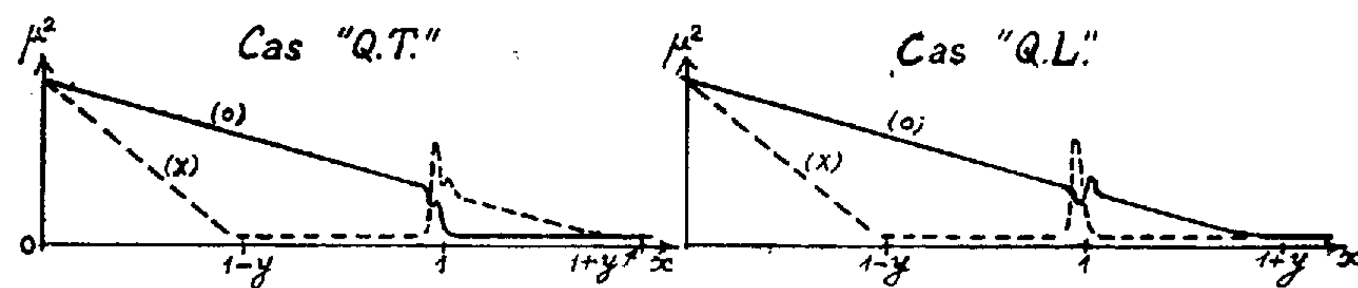


Fig. 2. Fig. 3.

Or ces deux types de propagation diffèrent essentiellement, comme l'a montré H. G. Booker, par l'allure de la variation de μ en fonction de x (*fig.* 2 et 3 pour ν faible).

Dans le cas « Q.T. » et pour le *rayon « ordinaire »* (trait plein), μ^2 devient très petit au voisinage de $x=1$ (valeur pour laquelle $\mu=0$ en l'absence de chocs) tandis que dans le cas « Q.L. », μ^2 devient très petit au voisinage de $x=1+y$ (valeur pour laquelle $\mu=0$ en l'absence de chocs dans le cas de $\theta=90^\circ$). Les valeurs de μ^2 pour le *rayon extraordinaire* (trait tireté) deviennent très petites pour $x=1-y$, dans les deux cas.

On détermine généralement N_{max} dans la couche E à partir de la fréquence critique du rayon « ordinaire », en négligeant l'influence des chocs (réflexion pour $x=1$). Or, la variation de μ avec x, pour le rayon « ordinaire », même pour $\nu=10^6$, diffère peu dans le cas « Q. T. », comme dans le cas « Q.L. », de celle indiquée par Booker. L'approximation ($x=1$) pour le calcul de N_{max} n'est donc valable que pour les régions du Globe où $\theta<65^\circ$. Lorsque $\theta>65^\circ$, la condition de réflexion applicable est $x=1+y=1+f_H/f$. Pour $f_0\mathrm{E}=3{,}6$ Mc/s par exemple, avec $f_H=1{,}2$ Mc/s, l'erreur commise sur N_{max}, en prenant $x=1$, est de 30 % par défaut.

L'aplatissement de la courbe de variation diurne de $f_0\mathrm{E}$ vers midi, s'explique ainsi aisément : la couche E se forme à l'altitude la plus basse vers midi; le nombre de chocs, très élevé, y fait passer le type de propagation au cas « Q. L. ».

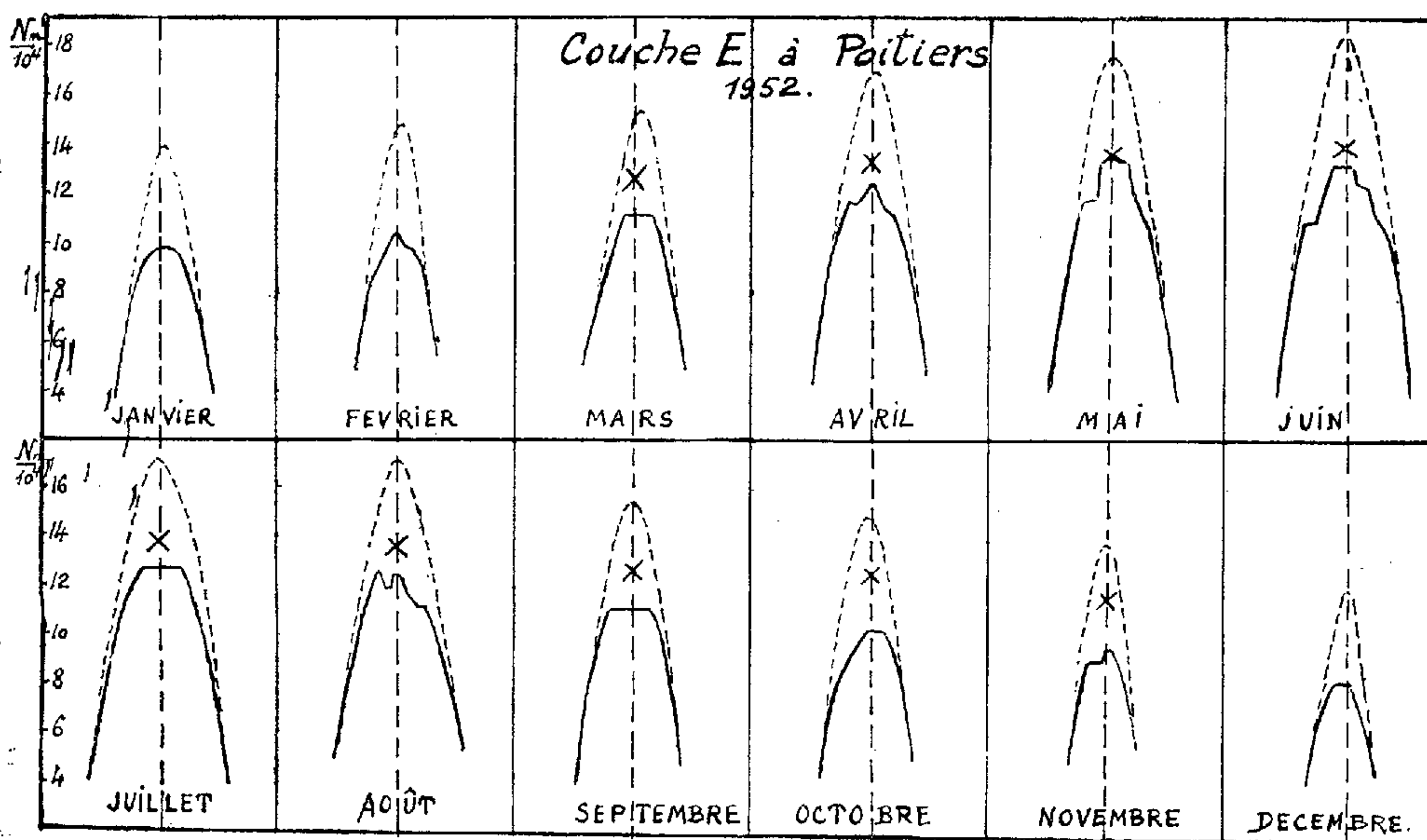


Fig. 4.

La figure 4 représente les valeurs médianes de la densité électronique N_{max} de la couche E pour les différents mois de 1952, à Poitiers; en trait plein les valeurs conclues par la méthode courante ($x=1$); en trait tireté, les valeurs de N_{max} rectifiées en supposant la propagation « Q. L. » vers midi local. Les valeurs *médianes* de N_{max} à midi local en 1952 pour la couche E à Casablanca

(propagation Q. T.) sont indiquées par des croix, pour les mêmes distances zénithales χ du Soleil. Ces dernières valeurs se situent toujours entre les deux évaluations possibles pour Poitiers et suivent de plus près la loi de variation théorique de N_{max} en $(\cos\chi)^{1/2}$ pour une couche de Chapman. La propagation verticale dans la couche E à Poitiers semble donc bien être tantôt « quasi transversale » et tantôt « quasi longitudinale » de sorte que la densité électronique médiane vraie se situe entre les deux valeurs déduites dans chacune des hypothèses.

OCÉANOGRAPHIE. — *Influence de faibles courbures du littoral sur l'érosion des rivages sableux. Interprétation de l'allure sinueuse de caractère plus ou moins périodique du tracé des grandes plages.* Note de Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note précédente [1], j'ai indiqué que l'alternance des actions littorales dans la partie nord du Golfe du Lion avait pour résultante une prédominance des transferts en direction de l'Est-Nord-Est dont le sens était susceptible de s'inverser pour de faibles modifications de l'orientation littorale. C'est ainsi qu'au Grau d'Agde où l'orientation générale Est-Sud-Est-Ouest-Nord-Ouest de la côte détermine la prédominance locale des transports d'Est en Ouest, on constate l'engraissement du flanc est de la jetée orientale et l'amaigrissement de la plage de la Tamarissière, située immédiatement à l'Ouest du Grau, dont le stock sableux s'amenuise peu à peu, par suite de l'entraînement préférentiel vers l'Ouest de matériaux dont le départ ne peut plus être compensé par l'arrivée des sédiments transitant depuis le Cap d'Agde qui sont retenus sur la rive gauche du Grau par la jetée Est.

A l'Ouest de la Tamarissière, la plage s'élargit progressivement et semble à peu près stable. La côte conserve cette même orientation Est-Sud-Est-Ouest-Nord-Ouest sur plusieurs kilomètres, jusqu'aux environs de l'embouchure du Libron; en cette région, le rivage s'oriente progressivement à l'Est-Nord-Est-Ouest-Sud-Ouest en dessinant un golfe très ouvert. J'ai constaté qu'une zone d'érosion, localisée mais très marquée, existe au fond de ce golfe; en cet endroit, la haute plage comporte une banquette de roseaux à demi éventrée accotée à des dunes dont l'attaque par la mer est mise en évidence par l'existence de petites falaises d'érosion et le déchaussement des tamaris. Le mécanisme de cette érosion est très différent de celui qui produit la destruction du rivage de la Tamarissière; en effet, par suite de l'orientation de la côte en ce point, lorsque soufflent

---

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1747.

les vents du secteur Sud-Est-Sud-Sud-Ouest, les courants de vagues convergent vers le fond du golfe (*fig.* 1) et donnent naissance à un " *undertow* " (ou peut-être à un " *rip current* ") qui entraîne vers le large les matériaux arrachés à la plage. Lors de mon passage deux faits caractéristiques témoignaient de la réalité de cette interprétation : 1° la laisse de hautes eaux, abandonnée par la mer dont le niveau s'était légèrement abaissé, montrait

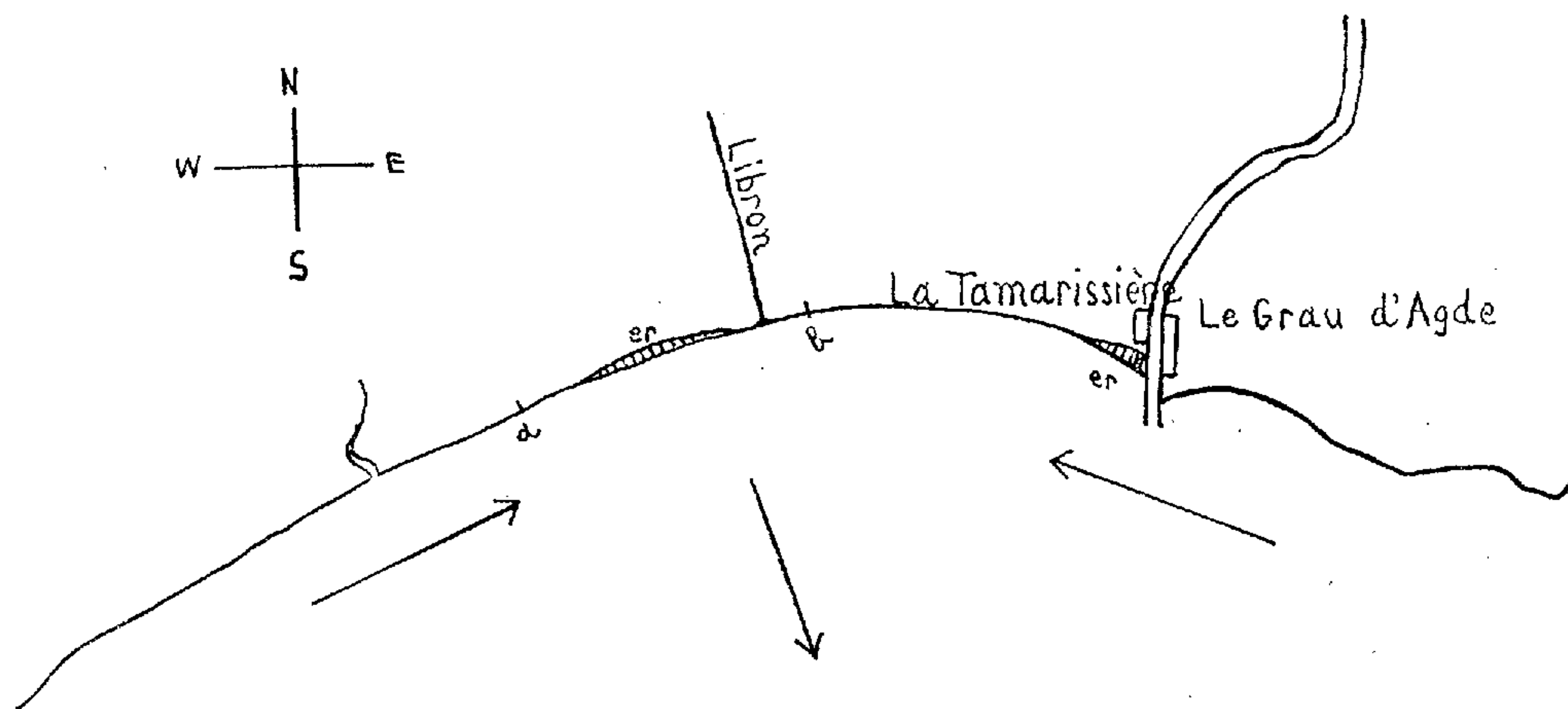


Fig. 1 *a*.

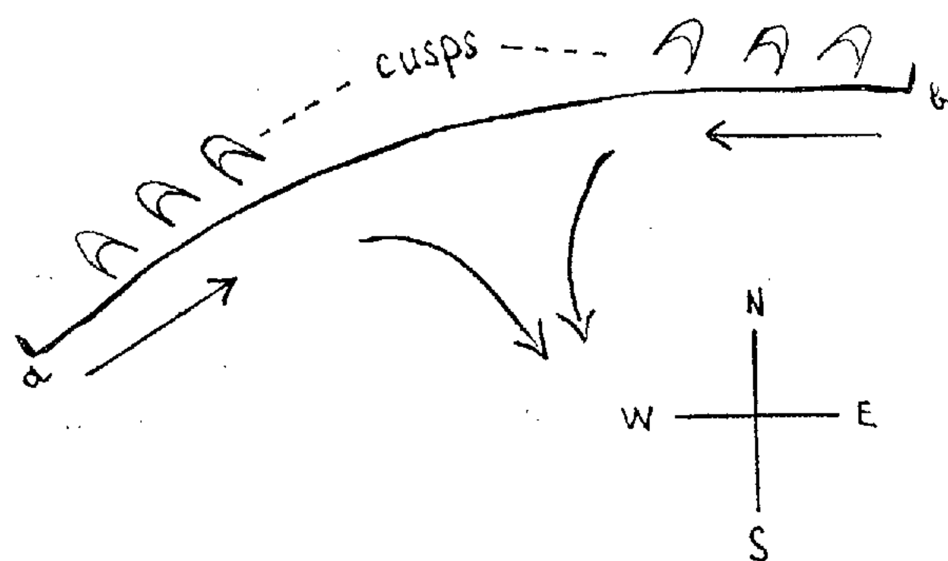


Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *a* : Golfe résultant du changement d'orientation de la côte à l'ouest de la Tamarissière. *er* = zones d'érosion. — Fig. 1 *b* : Détail. Orientation opposée des " *cusps* " observés sur le rivage du golfe.

que l'amplitude des variations de la ligne de rivage était nettement plus grande dans le fond du Golfe que sur le reste de la côte; 2° la mer avait construit de petits " *cusps* " obliques dont l'orientation témoignait de la convergence des houles vers la partie centrale du rivage de la baie (*fig.* 1 *b*). On remarquera que dans les conditions des observations l'effet des actions marines était d'accentuer la courbure du rivage et non de l'atténuer (comme l'auraient voulu les théories classiques).

Dans la même région (et sur beaucoup d'autres plages), il est fréquent d'observer le même phénomène à beaucoup plus petite échelle. Le tracé

de la ligne de rivage présente des ondulations dont les longueurs (on pourrait dire les longueurs d'onde) varient de quelques mètres à quelques dizaines de mètres. La partie centrale des ondulations présente très fréquemment une micro-falaise d'érosion correspondant souvent à des interférences de vagues. Il semble que le creusement puisse être déclenché par la plus minime inflexion du tracé du rivage. L'ondulation qui en résulte se développe alors et évolue jusqu'à des dimensions limites dépendant des conditions locales et présentant de ce fait la constance relative qui donne au phénomène son apparence approximativement périodique. Certaines observations donnent à penser que l'ensemble du tracé sinueux ainsi réalisé peut — tout au moins dans certaines conditions — cheminer lentement le long du rivage.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation et premières différenciations du système conducteur chez* Drosera rotundifolia L. *au stade jeune*. Note (*) de Mme **Anna Favard**, présentée par M. Raoul Combes.

Le système conducteur de *D. rotundifolia* s'établit progressivement. Nés à un stade rudimentaire, les cotylédons en sont dépourvus. *L'apparition du procambium ne se fait qu'après l'initiation de la première feuille.* L'ascension acropète du procambium de chaque unité foliaire, celle du protoxylène puis du protophloème, semblent dépendre davantage de l'état de cette unité que du rythme plastochronique.

Dans l'embryon de *D. rotundifolia*, les cellules bourrées de grains d'aleurone, ont peu de différences cytologiques entre elles. A la germination, ces différences ne s'accusent pas immédiatement. Un début de différenciation avec formation de nombreux petits plastes supplante l'état méristématique et gagne toutes les cellules à mesure que s'hydratent et se résorbent les grains d'aleurone.

Des différences n'apparaissent qu'avec l'accentuation dans certaines régions, de l'activité prolifératrice, elle-même suivie de dédifférenciation, de sorte que l'état méristématique y prédomine à nouveau. Ainsi naissent d'une part, le premier primordium foliaire, et d'autre part, le méristème radiculaire, subterminal, à la base de l'hypocotyle. Entre les deux, la région axiale de l'hypocotyle se différencie, mais moins vite que le cortex où se forment rapidement de gros plastes : elle constitue une sorte de prodesmogène axial. Dans l'apex épicotylé, le *prodesmogène axial* se continue au sein du *méristème intermédiaire*. Né du dédoublement de l'assise sous-épidermique, *ce méristème tient à la fois du corpus et du méristème médullaire*, mais ce dernier se trouve escamoté par le développement du procambium, qui monte très haut dans l'apex.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

Grâce à l'étude des mitoses, faites sur les coupes sériées longitudinales et transversales de jeunes germinations, à partir des quatre colonnes de cellules axiales primitives, nous avons établi les faits suivants : 1° les premières divisions longitudinales initiatrices du procambium n'ont lieu, au sein de ce méristème axial *qu'après la première initiation foliaire* (*fig.* 1).

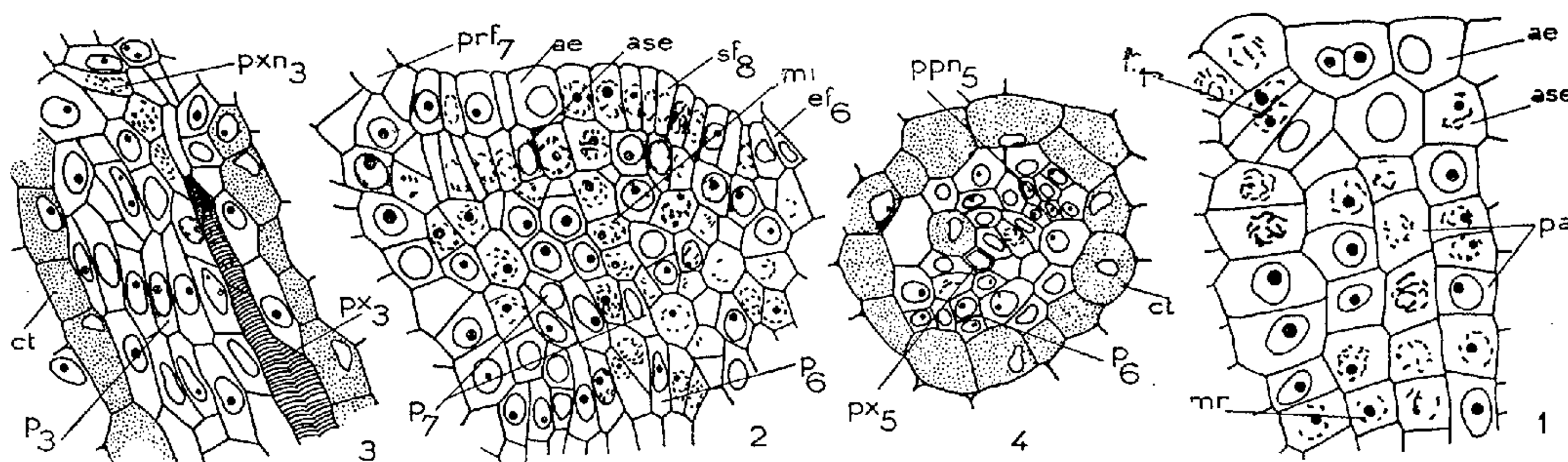


Fig. 1 : Stade initium 1. Coupe axiale sagittale. Pas encore de procambium. — Fig. 2 : Formation du soubassement 8 avant l'initiation foliaire : pas de procambium. Coupe axiale. — Fig. 3 : Différenciation acropète du protoxylème. — Fig. 4 : Stade primordium 7. Coupe transversale au niveau du soubassement 5. Faisceau conducteur unique. Le protoxylème 5 est seul différencié. — *ae*, assise épidermique; *ase*, assise sous-épidermique; *mr*, méristème radiculaire; *mi*, méristème intermédiaire; *i*, initium; *pr*, primordium; *e*, ébauche; *s*, soubassement; *f*, foliaire; *pa*, prodesmogène axial; *p*, procambium; *px*, protoxylème; *pp*, protophoème; *n*, non différencié; *ct*, cellules tannifères.

L'initiation foliaire ne peut donc pas être déterminée par la formation de procambium à sa proximité. La naissance du procambium, postérieure à l'initiation foliaire et à la formation du méristème radiculaire, montre simplement que, chez *Drosera*, le système conducteur est, à l'origine, un système de coordination entre la racine et la première feuille. Les cotylédons, nés plus tôt, en sont dépourvus; 2° ces divisions du procambium apparaissent *isolément* au niveau du méristème radiculaire et dans l'axe lui-même, mais le procambium devient rapidement continu tandis qu'il progresse vers la feuille; 3° la progression du procambium se fait de l'hypocotyle vers le primordium, dans le premier soubassement élargi, puis dans la jeune ébauche. Ainsi se réalise la première *unité foliaire* du complexe tige-feuille. L'ascension du procambium y est acropète et précoce.

Les unités foliaires suivantes s'établissent sur un modèle toujours le même. Le procambium de la dernière unité foliaire prend naissance à la suite de formations procambiales nouvelles de l'unité précédente, au niveau du soubassement de celle-ci. Il n'y a pas de procambium dans le soubassement en voie de formation (*fig.* 2) : il est donc consécutif à l'initiation foliaire. Il poursuit son ascension acropète au sein du méristème intermédiaire, très près du sommet dans le nouveau soubassement élargi, puis dans la nouvelle ébauche.

Comme le procambium, le protoxylème prend naissance dans l'hypocotyle, puis de là progresse vers la feuille. Contrairement au cas général, le protoxylème de chaque unité foliaire réalise cette même *ascension acropète* (*fig.* 3). Le protophloème le suit de près (*fig.* 4), comme dans le cas du *Phlox* (Miller et Wetmore) (¹). Le sens de cette différenciation est déterminé par le sens de la croissance de la plante. La différenciation n'est pas interrompue par les processus de prolifération et de croissance intercalaires.

Cette différenciation du système conducteur est en rapport étroit : 1° avec la durée des plastochrones, qui diminue tandis que, progressivement s'organise le point végétatif. Ainsi, lors des plastochrones longs du début, la différenciation du protoxylème de l'unité foliaire n se fait lorsque naît le primordium $n+2$. Ce décalage augmente à mesure que les plastochrones deviennent plus réguliers (il est de trois plastochrones au stade de dix feuilles); 2° avec les conditions du milieu. Lorsqu'elles deviennent défavorables, une tendance générale à la différenciation se manifeste notamment par l'apparition de protoxylème plus près des dernières ébauches foliaires.

En conclusion, le *D. rotundifolia* nous a montré que les premières différenciations conductrices dépendent non seulement de l'organisation de la plante, mais aussi de l'équilibre mouvant entre deux processus contraires, la différenciation et la dédifférenciation qui président au développement et à la croissance de chaque plante.

BOTANIQUE. — *L'obdiplostémonie contortéenne du Papayer.*

Note (*) de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une précédente Note (¹), m'appuyant sur l'étude d'un *Manotes* et d'un *Heisteria*, j'ai montré que certaines des fleurs obdiplostémones pentamères comportaient cinq sépales (S) en ordre quinconcial puis, en alternance avec ceux-ci, et également en ordre quinconcial, cinq pétalostèmes (E_2 — PE_1 — E_2), comprenant chacun un pétale (P), une étamine épipétale (E_1) et deux étamines alternipétales (E_2), internes par rapport à la précédente, avec les deux premiers pétalostèmes complets, le troisième pourvu d'une seule E_2, les deux derniers sans E_2. Mais il existe au moins un autre type d'obdiplostémonie : celui du Papayer (*Carica papaya*), que j'ai pu étudier, comme le précédent, à Adiopodoumé (Côte-

(¹) *Amer. J. Bot.*, 32, 1945 *b*, p. 628-634.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

(¹) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1673.

d'Ivoire), et que je qualifierai de « contortéen », parce qu'il est lié à la disposition contortée (c'est-à-dire imbriquée-tordue) des pétales.

La fleur mâle du Papayer, à pistil rudimentaire, possède 5 S, dont un dorsal, puis 5 P alternisépales, auxquels sont soudées 10 E en ordre obdiplostémone, le cinq externes, épipétales, plus hautes que les internes. Chaque pétale comprend un onglet et un limbe. Les cinq onglets sont soudés en un long tube, au sommet duquel les limbes, séparés, ont une disposition contortée, de sorte que chacun d'eux a, par rapport à ses voisins, un bord externe largement développé, et un bord interne au contraire quelque peu atrophié.

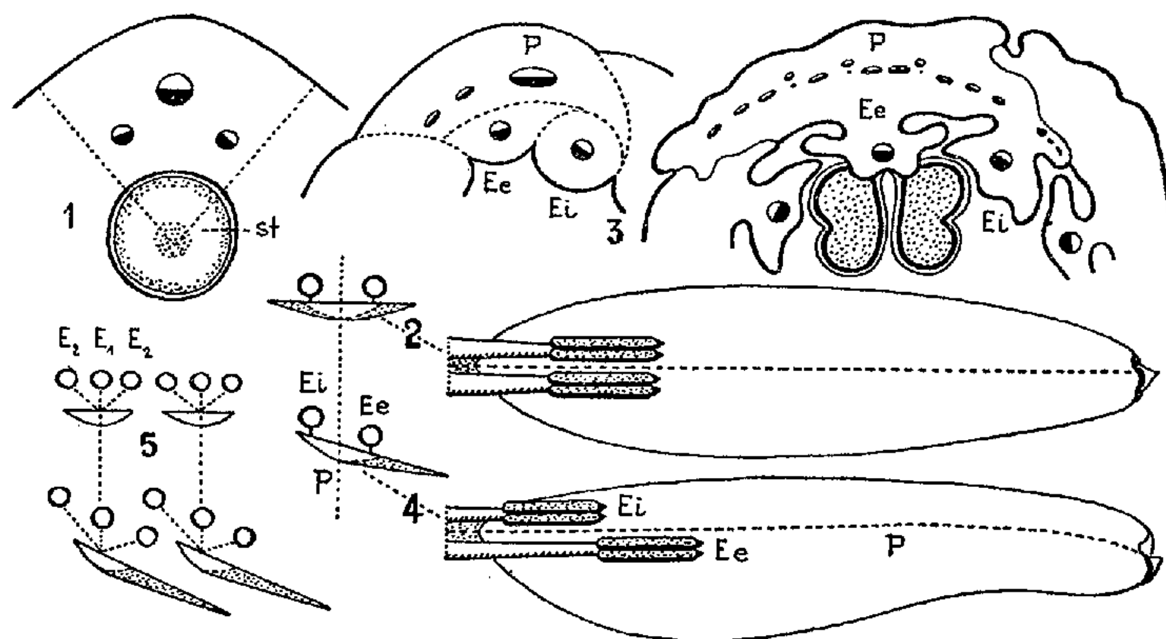


Fig. 1 à 5. — L'obdiplostémonie contortéenne. Pétalostèmes à deux étamines du Papayer ♂ : coupé près de sa base (1); coupé dans la région de séparation des pétales [(3), deux coupes successives]; tel qu'il serait sans la disposition contortéenne [(2), face interne et diagramme]; tel qu'il est en réalité (4, *id.*). Pétalostèmes à trois étamines (E_2 E_1 E_2) non contortés (5, en haut) et contortés (5, en bas). (*st*, style; E*e*, étamine externe; E*i*, étamine interne; P, pétale; sur les diagrammes, marges des pétales couvertes d'un pointillé).

Une coupe transversale dans la base du tube y montre cinq cordons vasculaires, destinés aux pétales, flanqués chacun, du côté interne, de deux autres, tout à fait identiques entre eux par la taille et la disposition, destinés à des étamines (*fig.* 1). A ce niveau, on est donc en présence de *cinq pétalostèmes* EPE, formés chacun d'un pétale, que flanquent ventralement deux étamines, celles-ci équivalentes entre elles (cf. *fig.* 2).

Plus haut, les choses changent. Les pétalostèmes se séparent par des clivages obliques, qui confèrent à chaque pétale un bord externe (*e*) et un bord interne (*i*) : il en résulte la disposition contortée des limbes pétalaires (*fig.* 3). Dès lors :

1. les pétalostèmes se trouvent disposés obliquement par rapport à leur cercle d'insertion, de sorte que, des deux étamines de chacun d'eux, l'une (E *e*) est externe par rapport à l'autre (E*i*);

2. le bord externe (*e*) de chaque pétale se développe bien plus amplement que l'autre (*i*), de sorte que l'étamine externe (E *e*) prend figure d'étamine épipétale, adossée au milieu géométrique du pétale, et l'autre (E *i*) celle d'étamine alternipétale (*fig.* 4). Ainsi, au lieu que les deux étamines soient sur un seul cercle, comme l'annonçaient les figures 1 et 2, elles se trouvent sur deux cercles, en ordre *obdiplostémone.*

On pourrait traduire cela en disant que la disposition contortée a créé l'obdiplostémonie en provoquant l'apparence d'un glissement tangentiel des 2 E de chaque pétalostème vers le bord interne (*i*) de son pétale. Un tel glissement pourrait à son tour être invoqué à l'appui de la théorie, mentionnée dans ma précédente Note, selon laquelle l'obdiplostémonie résulterait d'une torsion, localisée entre les P et les E, décalant ceux-ci par rapport aux P. Mais il faut bien comprendre qu'il n'y a pas de glissement véritable, pas de torsion réelle comparable, par exemple, à celle qui, chez les Gastropodes, inverse la masse viscérale. Les faits rapportés permettent de parler seulement de *pseudo*-glissement, de *pseudo*-torsion.

Enfin, l'obdiplostémonie contortéenne du Papayer, due à cette pseudo-torsion, appelle les deux remarques suivantes :

1° chez le Papayer, la *pseudo-torsion* agit sur des pétalostèmes à deux étamines seulement (EPE); elle en dispose les E en apparence en *deux cycles*, l'externe épipétale, l'interne alternipétale. Si elle avait agi sur des pétalostèmes à trois étamines (E_2 — PE_1 — E_2), comparables à ceux du *Manotes* et de l'*Heisteria* décrits dans ma première Note, elle en aurait disposé les E en apparence sur *trois cycles*, l'externe (E_2) et l'interne (E_2) épipétales, l'intermédiaire (E_1) alternipétale (*fig.* 5). La disposition obtenue serait peut-être (?) comparable, dans une certaine mesure, à celle des fleurs mâles les plus complètes des Euphorbiacées (par exemple celles du *Croton eluteria*), où l'on observe trois pareils cycles staminaux : cela appuyerait la thèse d'Usteri ([2]), qui admet une parenté entre Euphorbiacées et Caricacées;

2° c'est une une *pseudo-torsion* du même ordre qui, chez les Cistacées (*Cistus*, et surtout *Helianthemum*), donne aux pétales, en réalité alternisépales (d'après leurs insertions vasculaires) l'apparence d'être épisépales ([3]). Mais ici elle est localisée entre les S et les P, non entre les P et les E. Cette différence tient probablement (?) à ce que les fleurs des Cistacées et celles du Papayer se rattachent à des types floraux différents. Celles des Cistacées doivent dériver d'un *type à sépalo-pétales* dans lequel, comme chez les Crucifères ([4]), les pétales étaient des dépendances de sépales : c'est

---

([2]) *Voir* A. Gundersen, *Families of Dicotyledons*, 1950, p. 84.

([3]) *Voir* E. R. Saunders, *New Phytol.*, 35, 1936, p. 47-67.

([4]) *Voir* M. Chadefaud, *Bull. Soc. Bot. de France*, 100, 1953, p. 55; 101, 1954, p. 217.

entre S et P que s'y fait le pseudo-glissement. Celles du Papayer sont au contraire du *type à pétalostèmes*, dans lequel les pétales sont des dépendances de l'androcée : le pseudo-glissement s'y observe entre les P et celui-ci.

CHIMIE AGRICOLE. — *Contribution à l'étude de l'agressivité des sols.* Note (*) de MM. **Georges Lejeune** et **Georges Arnould**, présentée par M. Marcel Delépine.

La corrosion par effet Evans dans un sol croît avec la teneur en sels mais l'action corrosive décroît quand la teneur en argile du sol augmente; celle-ci commande la porosité du sol et par suite l'intensité de l'aération différentielle. Lors de la dessiccation d'un sol salé, le pouvoir corrosif commence par augmenter mais s'atténue très rapidement dès que la teneur en eau du sol tombe en dessous du point de fanage.

On peut se demander comment varie l'agressivité d'un sol salé de région semi-aride lors du changement de saison et particulièrement lors du passage de la saison humide à la saison sèche. A cette époque, la solution du sol se concentre, arrive à saturation et une partie des sels peut se déposer. Quelle est alors l'influence de ce changement de concentration ?

Pour déterminer l'importance de ce phénomène, nous avons étudié le comportement de cellules de corrosion, type Denison, formant piles de corrosion à aération différentielle. Les caractéristiques de la pile : résistance intérieure, différence de potentiel entre électrodes et débit en court-circuit, ont été relevées en fonction du temps de fonctionnement, d'abord à humidité constante puis à humidité décroissante.

1. *Étude du phénomène à humidité constante.* — Le sol, lessivé préalablement, est imprégné avec une solution de salinité connue, de manière à amener son humidité au voisinage de 18 %.

Les chiffres du tableau ci-après correspondent à la période de stabilité, une fois que la pile a pris son régime.

Dans tous les cas, on voit que si la résistance de la cellule diminue quand le taux d'argile augmente, il en est de même pour la différence de potentiel de polarisation des électrodes ainsi que pour le courant débité par la cellule.

Si le courant de corrosion croît avec la salinité, l'influence de cette dernière est contrebalancée en partie par l'importance de l'aération différentielle. Cette dernière est commandée par la porosité du sol qui dépend en première ligne de la teneur en argile. C'est ce fait qui explique pourquoi la résistivité d'un sol ne suffit pas pour caractériser complètement son agressivité.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

Teneur en argile (%).	Résistance cellule (Ω).	F. E. M. (V).	Intensité du courant (A).	$\frac{E}{R}$ calculé.
a. Solution saturée de sulfate de calcium (2 ‰).				
3	3 750	0,1	15.10^{-6}	$26,6.10^{-6}$
23	2 145	0,05	12	23
30	2 800	0,03	5	17,1
b. Solution à 2 ‰ *de chlorure de sodium.*				
3	2 650	0,08	10,5	30,1
23	2 250	0,04	3	17,7
30	1 800	0,03	5	16,6
c. Solution à 5 ‰ *de chlorure de sodium.*				
3	1 350	0,13	75	96,3
23	998	0,04	30	40
30	900	0,05	40	55

2. *Étude du phénomène à humidité décroissante pour une salinité initiale donnée.* — Alors que dans les essais précédents, la cellule était mise en relation avec une atmosphère saturée d'humidité, dans cette seconde série de mesures, l'ouverture supérieure de la cellule était laissée en contact avec l'atmosphère du laboratoire. Il se produisait alors une dessiccation progressive de l'échantillon que l'on pouvait suivre par pesées successives. Dans ces conditions, la teneur en eau de l'échantillon diminuait tandis que la salinité de la solution du sol allait en augmentant au fur et à mesure de la dessiccation.

L'expérience a été effectuée comme précédemment pour différentes salinités initiales et pour des teneurs variables en argile.

On constate alors que, dans tous les cas, la résistance de la cellule va en augmentant au fur et à mesure de la dessiccation, d'abord lentement, puis beaucoup plus rapidement à partir d'un certain degré de dessiccation, ce qui se traduit par un point d'inflexion dans la courbe de résistance en fonction du temps.

La teneur en eau au point d'inflexion varie en fonction de la teneur en argile de l'échantillon et en première approximation correspond à la teneur en eau du sol à son point de fanage.

Quoique la force électromotrice entre électrodes reste sensiblement constante en fonction du temps, le courant de corrosion commence par croître légèrement, malgré l'augmentation de la résistance et atteint un maximum net lorsque le taux d'humidité est tombé à celui correspondant au point d'inflexion de la courbe de résistance puis diminue ensuite rapidement quand le taux d'humidité continue à décroître.

On peut expliquer ce comportement de la manière suivante : La dessiccation du sol augmente sa porosité et favorise l'aération différentielle,

donc la dépolarisation de l'électrode supérieure et la corrosion jusqu'au point de fanage. Ensuite c'est l'augmentation rapide de la résistance qui ralentit et tend à annuler le courant de corrosion.

Il faut remarquer d'autre part que le point d'inflexion de la courbe de résistance du sol correspond en gros à une résistance de l'ordre de 2000 Ω/cm, ce qui permet d'expliquer pourquoi ce chiffre est généralement pris comme critère de limite d'agressivité des sols.

HISTOLOGIE. — *L'innervation des cellules rétiniennes de l'œil du Copépode Pontellide* Anomalocera patersoni *Templeton*. Note (*) de M. **Raymond Vaissière**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le mâle d'*Anomalocera patersoni* (Copépode pélagique Pontellide), est remarquable par ses appareils oculaires, visibles sous forme de deux paires de lentilles latéro-dorsales et d'une énorme lentille, ventrale, saillante sous le rostre.

L'œil ventral diffère peu de celui de *Pontellopsis regalis* Dana, que nous avons décrit antérieurement ([1]). Il est constitué par une lentille, deux groupes de trois cellules rétiniennes (l'un antérieur, l'autre postérieur); d'une zone lamellaire et d'un syncytium pigmentaire cupuliforme.

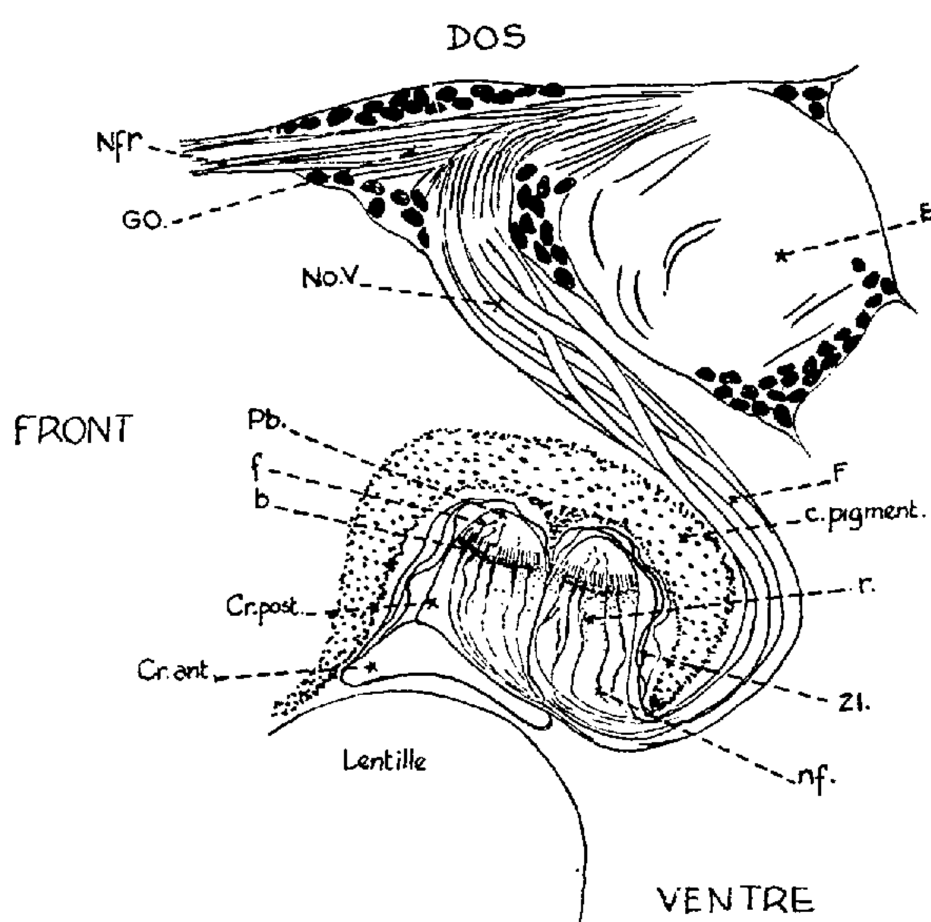
L'appareil d'innervation est simple (*voir* figure). Le ganglion céphalique (E) présente dans sa région antérieure un lobe impair médian que l'on peut considérer comme un ganglion optique (GO). De la face dorsale de celui-ci partent des nerfs qui se dirigent vers les yeux latéro-dorsaux (Nfr.), vers les organes sensoriels du front, et aussi vers ceux du rostre. De la face ventrale part un nerf optique (No. V) qui se dirige vers l'arrière de l'animal, contourne l'œil médian, puis revient en avant et pénètre dans l'appareil optique par la face ventrale antérieure.

Le nerf optique ventral est composé de six faisceaux torsadés de fibres nerveuses (F). Il y a donc un faisceau par cellule rétinienne. Chaque faisceau, au contact de la cellule (Cr) dans laquelle il va pénétrer, se sépare de son névrilemme lequel va concourir à former la zone lamellaire (Zl). Après être entrées dans la cellule, les fibres qui étaient groupées, commencent à se séparer et deviennent visibles individuellement (nf). Elles se dirigent vers la plaque basale (Pb), au fond de la cellule, et s'étalent en éventail dans le cytoplasme. Celui-ci sur leur parcours, devient de plus en plus granuleux, particulièrement au contact de la plaque basale. Le long de leur trajet, les fibres peuvent émettre quelques rameaux (r) terminés généralement par un bouton auréolé d'une zone claire. Avant d'arriver au

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 942.

niveau des plaques basales, les fibres s'épaississent en bâtonnets (b). Cette structure pourrait laisser supposer que la neurofibrille s'arrête à cet endroit; en réalité il s'agit d'une pseudo-terminaison et la fibrille se prolonge par un filament très fin (f), difficile à discerner, qui passe dans la bordure frangée de la plaque basale, s'y enfonce, la contourne parfois et se termine par un petit granule.



b, bâtonnets; c, syncytium pigmentaire; Cr. ant, cellules rétiniennes antérieures; Cr. post, cellules rétiniennes postérieures; E, encéphale; F, faisceaux nerveux; j, filament terminal; GO, ganglion optique; nf, neurofibrilles; Nfr, nerf frontal; NoV nerf optique ventral; Pb, plaque basale; r, rameau nerveux; Zl, zone lamellaire.

Nous avons utilisé pour ce travail la technique de Prenant (mélange vert lumière-éosine) après l'hématoxyline, et une méthode d'imprégnation argentique de Balbuena que nous avons modifiée. Malheureusement, la nature très réductrice des plaques basales ne nous a pas permis de vérifier l'imprégnation par le nitrate d'argent des terminaisons neurofibrillaires.

Le type d'innervation que nous venons de décrire n'est pas spécifique des Pontellides. Nous l'avons retrouvé chez les *Caliginæ*, en particulier dans l'œil de *Lepeophtheirus nordmannii* Milne-Edwards, parasite d'*Orthagoriscus mola* Linné.

La structure fibrillaire de la plaque basale a été rencontrée, ainsi que les granulations cytoplasmiques dans les cellules rétiniennes de l'œil de *Centropages cherchiæ* Giesbrecht, dans l'œil d'*Eucalanus elongatus* Dana, chez *Candacia æthiopica* Dana, *Pleuromamma abdominalis* Lubbock. Nous n'avons pas encore observé nettement les terminaisons des neurofibrilles,

mais il est à supposer qu'elles sont identiques à celles des Pontellides et des *Caliginæ*. Toutes ces observations nous conduisent à penser que la plupart des yeux de Copépodes ont leurs cellules rétiniennes inversées.

Indiquons que le rhabdome des ommatidies chez un grand nombre d'Arthropodes présente vraisemblablement une structure analogue à celle que nous venons de signaler chez les Copépodes. Hesse [2] dans son travail consacré à la morphologie des yeux d'Arthropodes a déjà observé la bordure striée de certains rhabdomes. Constantineanu [3], de même, décrit des rhabdomes finement fibrillaires dans les ommatidies des jeunes larves aquatiques de diptères.

Rhabdome et plaque basale paraissent formés d'une accumulation de grains de sécrétion et les neurofibrilles jouent probablement un rôle important dans leur élaboration.

CYTOLOGIE. — *Nouvelles formules chromosomiques dans le groupe d'*Erebia tyndarus *Esp.* (*Lépidoptères*, Satyrinæ). Note (*) de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le groupe d'*E. tyndarus* a été récemment étudié par de Lesse (1953) [1],

[illegible]

également comme *semispecies*, sous le nom de *nivalis*, une forme d'Autriche différant de *tyndarus* et *cassioides* par ses premiers états, l'aspect extérieur de l'imago, ses genitalia ♂ et surtout ♀, puis son biotope élevé (> 2 200 m et souvent 2 400 m). En effet, ici encore la cohabitation avec d'autres formes du groupe n'avait pu être établie.

Par ailleurs, malgré sa formule particulière ($n = 8$), la forme *calcarius* Lrk., des Alpes Juliennes et Karawanken, fut traitée par Lorkovic (*loc. cit.*, 1953) et Lorkovic et de Lesse (*loc. cit.*, 1954 *a*) comme race de *tyndarus* à cause de certaines similitudes de leurs caractères extérieurs et de genitalia. Devant la position systématique incertaine où restaient les *semispecies* du groupe de *tyndarus* d'une part, et la race *calcarius* de l'autre, j'ai donc cherché : 1° à définir les formules chromosomiques, encore inconnues, de *callias* [5] et *nivalis*; 2° à préciser : *a.* celle de *calcarius* dans les Alpes Juliennes italiennes (d'où il n'était pas signalé); *b.* les formules (identiques) de *tyndarus* et *cassioides* du plus grand nombre possible de localités alpines.

Le tableau suivant donne les formules haploïdes définies sur des spermatocytes typiques et les formules diploïdes comptées sur les diacinèses atypiques, ainsi que le fit Lorkovic (*loc. cit.*, 1953).

Groupe d'*Erebia tyndarus* Esp.	Localités.	Nombres haploïdes.	Nombres diploïdes.	Nombres d'individus.
Callias Edw.	Park Co (Colorado) Hoosier Pass, 3 600 m	$n = 15$	–	1
		–	$2n = 30$	5
Nivalis Lrk. et de Lesse	Pasterzen (Gr. Glockner) Hofmannshütte, 2 450 m	$n = 11$	–	1
		–	$2n = 22$	10
Calcarius Lrk.	Mte Santo (Alpes Juliennes it.) 1 780 m	$n = 8$	–	1
		–	$2n = 16$	5
Tyndarus Esp.	Mont Zeda (Lac Majeur) 1 500 m	–	$2n = 20$	5
Cassioides Hohnw.	Heiligenblut (Gr. Glockner) Am Palik, 1 900 m	–	$2n = 20$	15
» »	A. Carniques : Sappada	–	»	4
» »	Dolomites : Passo Sella	–	»	5
» »	A. Bergamasques : P. Vivione	–	»	5
» »	Val Ferret italien	–	»	5
» »	Hauteluce (Savoie)	–	»	5
» »	Valloire (Savoie)	–	»	5
» »	Monts Sibillini : Bolognola	–	»	5

Conclusions. — 1° La découverte des formules particulières de *callias* ($n = 15$) et *nivalis* ($n = 11$), venant à l'appui de nombreux autres caractères (qui seront analysés ultérieurement) est nettement en faveur de la valeur

[5] La formule de *callias* a pu être définie grâce à la collaboration de M. F. Martin Brown, qui a fixé les testicules de 33 *callias* du Colorado.

spécifique de ces deux formes, et cela en dehors de toute hypothèse basée sur la polyploïdie.

2° Quant à *calcarius*, la constance de sa formule, tout aussi particulière ($n = 8$), est confirmée, de même que celle de *tyndarus* ($n = 10$) déjà connue du Val Ferret suisse. Or, on sait (Lorkovic, *loc. cit.*, 1953), que le croisement *calcarius* ♂ (8) × *cassioides* ♀ (10) donne un hybride chez lequel l'appariement des chromosomes est irrégulier. Il n'y a donc aucune raison de penser que les mêmes anomalies ne se produiraient pas entre *calcarius* (8) et *tyndarus* (10). Si l'on ajoute que l'aspect extérieur de *calcarius* est très particulier, que ses genitalia ♂ ont, entre autres, des valves bien différentes de celles de *tyndarus*, et qu'enfin sa répartition correspond à un type d'endémisme classique, on a donc de bonnes raisons de penser que *calcarius* est aussi une espèce distincte.

3° La constance du nombre $2n = 20$ chez *cassioides*, tant au-dessus de Heiligenblut, au voisinage de *nivalis*, qu'à travers des massifs alpins éloignés les uns des autres, puis en Italie centrale, aux Balkans (Lorkovic *loc. cit.*, 1953) et enfin aux Pyrénées (de Lesse *loc. cit.*, 1953 et Lorkovic *loc. cit.*, 1953), constitue un important argument en faveur de la valeur systématique, dans le groupe de *tyndarus*, des différences de nombres chromosomiques. Si donc la formule d'*E. hispania* de Sierra Nevada ($n = 25$) était confirmée, on pourrait se demander si elle ne correspond pas à une différentiation déjà marquée par rapport aux races pyrénéennes à $n = 24$.

CYTOLOGIE. — *Les potentiels bioélectriques endocytaires du neurone géant d'*Aplysia *en activité autorythmique*. Note de Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis** et M. **Nicolas Chalazonitis**, transmise par M. Albert Policard.

Par dérivation endocytaire des potentiels du soma géant d'*Aplysia* en activité autorythmique, on observe : des prépotentiels oscillatoires d'amplitude graduée conditionnant des variations oscillatoires de l'excitabilité somatique ; des pointes positives suivies de postpotentiels positifs et négatifs ; de lentes ondes de bas voltage à l'origine d'activités maximales de haute fréquence.

Comparativement à l'activité électrique dérivable par microélectrode à la surface du soma géant d'*Aplysia* (1), (2), (3), (4), fut entreprise leur étude par dérivation endocytaire. Sous contrôle microscopique, une micropipette de 1 à 5 μ à solution de chlorure de potassium, actionnée par micromanipulateur, est placée sur un des somata géants de la face dorsale du ganglion viscéral (5),

(1) H. Cardot et A. Arvanitaki, *J. Suisse Méd.*, 12, 1941, p. 547.
(2) H. Cardot, A. Arvanitaki et Tchou Si Ho, *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 367.
(3) A. Arvanitaki, *Arch. Internat. Physiol.*, 52, 1942, p. 381.
(4) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sci. Physiol.*, 3, 1949, p. 547.
(5) A. Arvanitaki et Tchou Si Ho, *Bull. Histol.*, 19, 1942, p. 1.



Fig. 1.

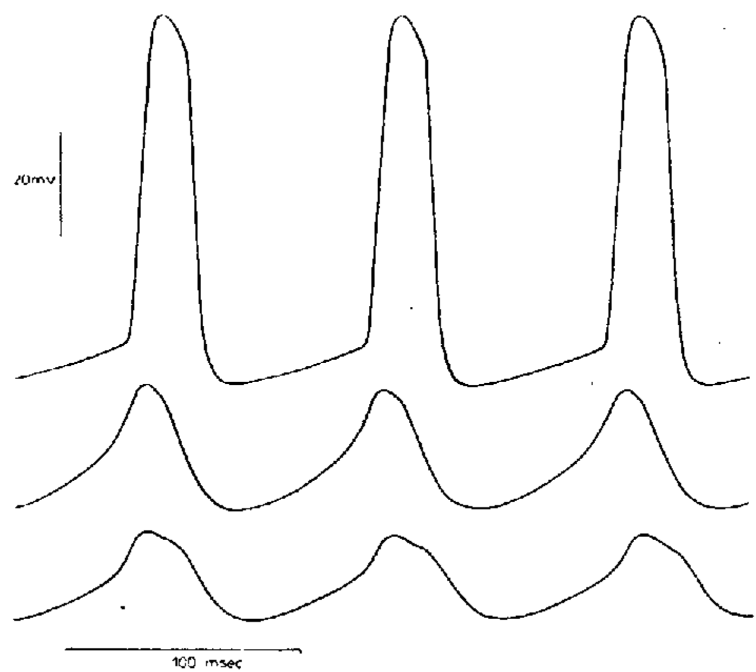


Fig. 2.

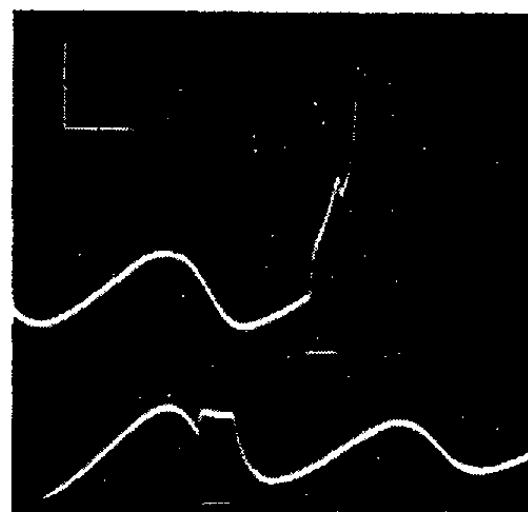


Fig. 4.

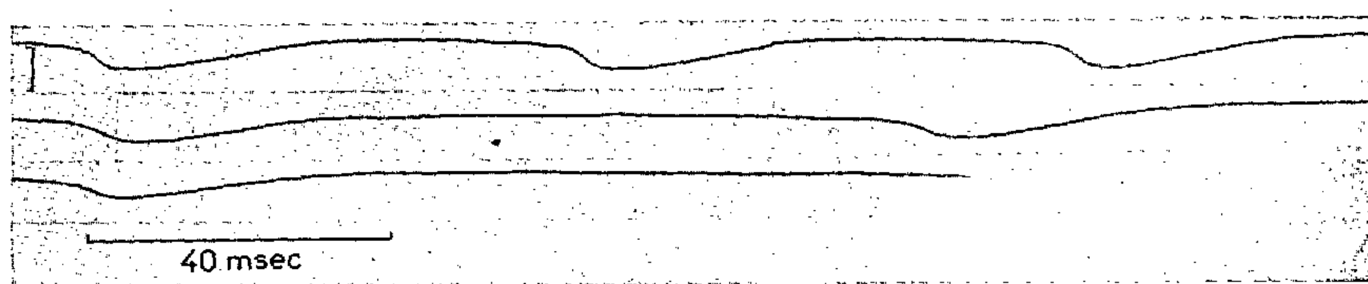


Fig. 3.

Fig. 1. — La microélectrode, après sa pénétration dans l'un des somata géants de la surface dorsale d'un ganglion viscéral entier d'*Aplysia*.

Fig. 2. — Dérivation endocytaire des potentiels d'activité autoentretenue maximale, après la pénétration de la microélectrode dans un soma géant. *En haut* : pointes réitérées, enregistrées 20 sec après. *Au-dessous* : activités, respectivement 2 et 4 mn après : pointes déprimées et oscillations du potentiel. Enregistrement après amplification à liaisons continues.

Fig. 3. — Dérivation endocytaire de l'activité infraliminaire, amortie, du soma géant. Une positivation de la microélectrode correspond à une déviation vers le bas (signal vertical = 10 mV). *En haut* : activité 20 sec après la pénétration de la microélectrode. *Au-dessous* : enregistrements, 20 et 40 sec après le premier.

Fig. 4. — Une brève dépolarisation de la membrane somatique (trait horizontal) au cours de la phase ascendante du prépotentiel déclenche une pointe (enregistrement supérieur), mais sans réponse dans la phase descendante.

une électrode « indifférente » étant placée sur un nerf connectif mortifié. Sous ce tissu conjonctif, la microélectrode contacte la surface somatique. Si une pénétration de quelques μ dans le somatoplasme à grains hématoprotéiniques, carotènes et lipides ([6]) n'a pas été évitée, prépotentiels et pointes sont déjà dérivables à ce niveau, sur les somata en activité spontanée.

Une pénétration plus profonde donne un saut de —40 à —50 mV du potentiel de la microélectrode. Dans la majorité des cas, se déclenche (latence de 10 à 40 m/sec) une série de pointes positives atteignant 80 mV au cours de la première seconde après la perforation, réitérées à la fréquence de 25 sec à 10 sec. Plus tard, les pointes diminuant graduellement, une activité oscillatoire fondamentale devient manifeste (*fig.* 2). La pointe se greffe sur un prépotentiel positif susceptible de se développer isolé (blocs de la pointe). La phase descendante de la pointe, rapide ou prolongée par un postpotentiel positif, est suivie par une phase de négativité de 5 à 20 mV, homologue de la phase de positivité consécutive à la pointe somatique observable par dérivation exocytaire ([2]), ([3]), ([4]).

La pénétration profonde de la microélectrode peut aussi déclencher seulement des prépotentiels d'amplitude graduée, oscillatoires et plus ou moins rapidement amortis (*fig.* 3). L'excitabilité du soma est évaluée à chaque instant par les caractéristiques de sa réponse à une dépolarisation standard de la membrane, introduite par un couple de microélectrodes actionné par un second micromanipulateur. L'une, pénétrante (1 μ), avance de 50 μ sur l'extrémité de l'autre, non pénétrante (30 μ). L'excitabilité somatique oscille ainsi entre un maximum (maximum de la pente ascendante du prépotentiel) et un minimum [maximum de la pente descendante (*fig.* 4)].

Dans des cas observés avec ou sans action de pyruvate de sodium (à 0,6 M), de lentes variations positives se réitèrent spontanément, à basse fréquence et sont à l'origine de groupes d'activités maximales de haute fréquence.

Ces données par dérivation endocytaire confirment les données antérieures, établissant le caractère désamorti de l'activité du soma géant d'*Aplisia*.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur le* Sulcus lunatus *ou « Sillon simien » du cerveau des Lémuriens, des Singes et de l'Homme*. Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

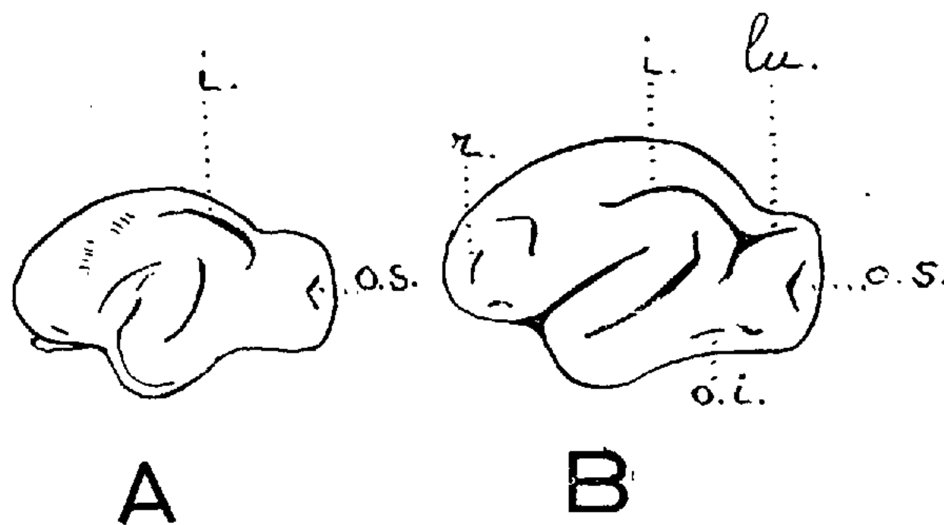
Le *Sulcus lunatus* ou « Sillon simien », particulier aux Primates, d'abord décrit chez les Singes, est le sillon qui, sur la face externe des Hémisphères, limite, vers l'avant, l'Aire visuelle ou striée, elle-même caractérisée, au

([6]) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sci. Physiol.*, 6, 1952, p. 213.

point de vue architectonique, par la présence de la Strie de Gennari [1]. Le *Sulcus lunatus* existe aussi sur le cerveau des Lémuriens de grande taille : Indri (G. Elliot Smith, K. Brodmann) et Propithèque (M. Friant). On l'observe chez l'Homme (G. Elliot Smith), où, théoriquement, il est, comme chez les autres Primates, le sillon le plus important du lobe occipital, bien que, très souvent, réduit ou même indiscernable.

La lèvre postérieure de ce sillon, qui n'est pas operculisante chez les Lémuriens ni chez l'Homme, l'est, au contraire, à l'extrême, chez les Singes : le Semnopithèque, par exemple, et, surtout, le Chimpanzé; cette lèvre recouvre, alors, une vaste surface cérébrale avec de nombreux sillons, en sorte qu'il est difficile de déterminer les connexions originelles du *Sulcus lunatus* des Singes.

L'étude du développement cérébral du Semnopithèque (*Semnopithecus priamus* Blyth) [2] m'a permis d'établir que chez lui, et, sans doute, chez tous les Singes inférieurs de l'Ancien Monde, le « Sillon simien » résulte, au cours de la vie prénatale, de la bifurcation postérieure de l'Intrapariétal, le Latéral de l'Anatomie comparée (*figure*).



Face latérale externe de l'hémisphère gauche de deux fœtus de Semnopithèque (*Semnopithecus priamus* Blyth) originaires de Ceylan (Collection de M. le Professeur W. C. Osman Hill, Londres). Longueur, du point incisif à l'origine de la queue, en passant par les courbures céphalique et dorsale : exemplaire A : 214 mm; exemplaire B : 244 mm. — *i*, Intrapariétal (Latéral); *lu*, *Sulcus lunatus*; *oi*, Occipital inférieur; *os*, Occipital supérieur; *r*, *Sulcus rectus* (Coronal). (4/5 de la grandeur naturelle environ.)

Toutefois, sur le cerveau des Lémuriens, de certains Anthropoïdes (Gibbon, Gorille) et de l'Homme lui-même, le *Sulcus lunatus* demeure isolé de l'Intrapariétal.

Conclusions. — Cette étude établit, pour la première fois, un fait important de morphologie cérébrale comparée : le *Sulcus lunatus* (dont la présence est liée au développement du lobe occipital) constitue, chez les Singes inférieurs, une partie du Latéral (Intrapariétal), qui forme lui-même, avec le Coronal (*Sulcus rectus*), le troisième sillon arqué de Leuret. Même

(1) M. Friant, *Anatomie comparée du cerveau*, Prisma, Paris, 1947, pl. 58.

(2) M. Friant, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 84, 1953, p. 39 à 59.

lorsque le *Sulcus lunatus* est tout à fait isolé, comme chez les Lémuriens et chez l'Homme, il n'en demeure pas moins la région postérieure du troisième sillon arqué.

Rappelons que le Corono-Latéral (3e sillon arqué de Leuret) est, sur la face externe du *Neopallium*, l'élément essentiel du «Territoire périphérique», dans la série des Mammifères. Le « Sillon simien » qui, jusqu'ici, semblait séparer le cerveau des Primates de celui des autres Ordres mammaliens, vient, au contraire, souligner l'unité profonde du plan originel du Télencéphale, des Carnassiers cynoïdes jusqu'à l'Homme.

ZOOLOGIE. — *Le cycle biologique de* Limnocnida tanganyicæ *Gunther*, 1893. Note de M. **Jean Bouillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Limnocnida tanganyicæ est, avec *Craspedacusta sowerbyi*, une des rares espèces d'Hydroméduses dulcicoles. Elle fut découverte dans le lac Tanganyika (Afrique Centrale), en 1883, par R. Bohm et décrite par Gunther en 1893. Depuis, *Limnocnida tanganyicæ* a été signalée dans divers lacs et fleuves du continent africain (lacs Victoria, Mohasi, Saké, bassin du Zambèse et du Niger, etc.) et, à l'heure actuelle, on connaît trois autres espèces du genre, dont deux africaines (*Limnocnida cymodoce* Joordaan, *Limnocnida rhodesiæ* Boulenger) et une asiatique (*Limnocnida indica* Annandale) [1].

Dans le lac Tanganyika, *Limnocnida* se reproduit toute l'année *par bourgeonnement médusaire manubrial intense.* En avril-mai, apparaissent des individus sexués. *Limnocnida* est gonochorique, *les gonades se forment également sur le manubrium.* On ignorait, jusqu'à présent, la destinée des éléments génitaux et le cycle biologique de cette méduse.

Au cours des investigations effectuées dans les lacs Mohasi (Ruanda Urundi) et Tanganyika (Congo belge), nous avons pu en découvrir tous les éléments. Ce cycle, qui rappelle très exactement celui de *Craspedacusta*, passe par une phase asexuées, fixée, représentée par les polypes, et qui alterne avec une phase sexuée nageuse représentée par les méduses.

Les polypes de *Limnocnida tanganyicæ* sont réduits à une colonne gastrique non pédonculée d'une taille variant de 0,10 à 0,50 mm et d'un diamètre de 0,06 à 0,15 mm; vivants ils sont translucides. Cet hydropolype est entouré d'un mince périderme recouvert de détritus. Le périderme s'épaissit dans la région basilaire. La tête du polype, plus ou moins renflée, présente un hypostome, au sommet duquel s'ouvre la bouche, et qui est

(1) Pour la bibliographie *voir*, E. Leloup, *Inst. R. Sc. Nat. Belgique*, 1951, vol. 3, fasc. 2; P.-L. Kramp, *Annales Musée R. Congo Belge*, 1954, vol. 1, *Sciences zoologiques Tervuren*.

entouré de deux à trois rangées de boutons urticants, chacun renfermant quatre à cinq nématocystes. Très voraces et carnassiers, ils se nourrissent principalement de larves aquatiques (exemple : Chironomides). Ces polypes vivent en petites touffes coloniales dans les eaux calmes mais aérées (baie de Burton dans le lac Tanganyika), attachés aux tiges de Phragmites, à une profondeur de 10 à 70 cm, souvent en association avec des Bryozoaires (Phylactolémates).

Le polype de *Limnocnida*, comme celui de *Craspedacusta sowerbyi*, présente trois types de bourgeonnement :

1. Il peut bourgeonner de nouveaux individus sous forme de hernies latérales, à l'extrémité desquelles se forme la région hypostomiale. Les blastozoïdes ne se séparent pas et forment des colonies de deux à sept individus (*fig.* 1 et 2).

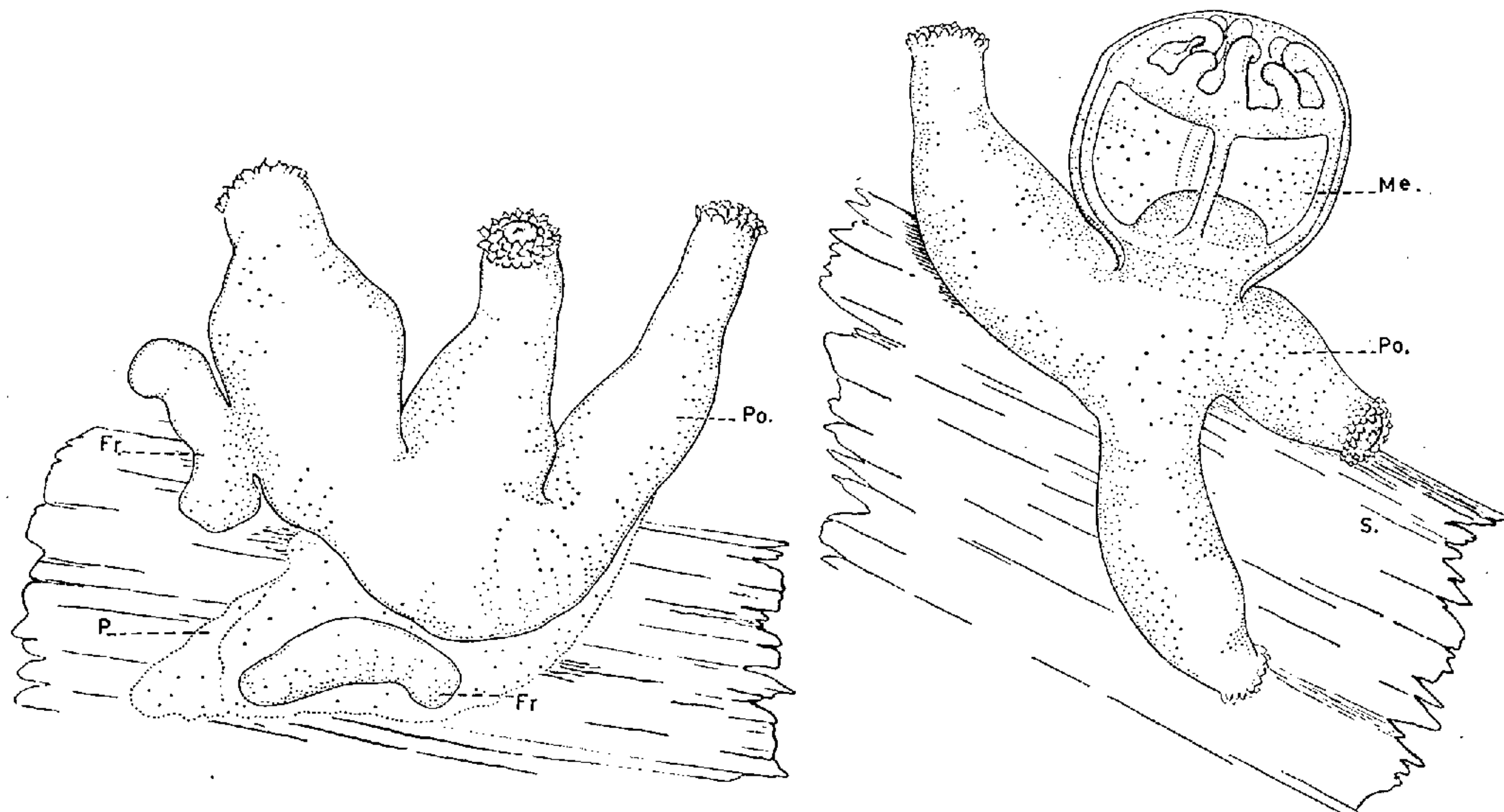


Fig. 1. Fig. 2.

2. Les polypes émettent aussi des frustules, par deux inflexions ou pincements des parois latérales, qui isolent de la colonie gastrique un petit cylindre didermique, massif, et capable de se mouvoir (*fig.* 1, *Fe*). La frustule se fixe par une extrémité, tandis qu'à son pôle apical la tête s'organise. A partir de ce nouveau polype s'édifie une colonie. Les frustules permettent le peuplement rapide d'un biotope et expliquent l'abondance des méduses dans un lac tel que le Mohasi, où la forme méduse de *Limnocnida* ne présente pas de bourgeonnement médusaire.

3. Le bourgeonnement médusaire se manifeste sur la colonne du polype (*fig.* 2, *Me*). Il est semblable, dans ses grandes lignes, au bourgeonnement du manubrium de la méduse elle-même (Boulenger, 1912). Il apparaît

sous la forme d'une vésicule sphérique, dans laquelle la méduse s'organise petit à petit. A sa libération, la méduse s'échappe du périderme qui l'enveloppe par des contractions rythmées de l'ombrelle (*fig.* 1, *P*).

Certains polypes émettent à la fois des bourgeons médusaires et des frustules. Le bourgeonnement les épuise, aussi le polype est-il fortement réduit après la libération de la méduse. Toutefois il est capable, soit de s'accroître à nouveau et de donner naissance à une nouvelle colonie, soit de se transformer en une ou plusieurs frustules.

En ce qui concerne la reproduction sexuée, nous avons pu observer la présence d'œufs fécondés dans la cavité sous-ombrellaire de la méduse. Il nous a été impossible jusqu'à présent de découvrir la larve nageuse dans le plancton. Par contre, nous l'avons retrouvée fixée sur les Phragmites et ne présentant encore aucune différenciation. La larve fixée donnera par la suite un polype typique.

BIOLOGIE. — *Persistance de la phase migratoire chez l'alose marocaine adaptée aux eaux douces.* Note de MM. **Jean Furnestin** et **André Vincent**, présentée par M. Louis Fage.

On sait que les poissons anadromes quittent la mer pour aller se reproduire en eau douce. Et il est généralement admis que la salinité est le facteur déterminant de ces migrations génétiques. A l'ancienne théorie qui faisait intervenir un instinct ramenant dans leurs eaux d'origine des poissons devenus marins a fait suite la théorie physiologique suivant laquelle le développement des gonades provoquerait un certain déséquilibre endocrinien, la déshydratation qui en résulterait amenant les individus en cours d'évolution à rechercher un milieu moins chloruré et par conséquent à abandonner les eaux marines pour les eaux douces.

Les Aloses sont parmi les plus caractéristiques des espèces anadromes. Nées en rivière, elles descendent à la mer au bout de quelques mois, y passent trois à quatre années, s'enfonçant même jusqu'aux profondeurs de 200 à 300 m; puis, lorsqu'elles sont devenues adultes, elles regagnent la zone littorale et les estuaires, y séjournent un certain temps et, en fin de compte, remontent, parfois sur plusieurs centaines de kilomètres, le cours des fleuves et des rivières pour s'y reproduire.

Les aloses du versant atlantique du Maroc offrent un bon exemple de ce changement de milieu puisque en quelques semaines elles passent des fonds marins de 200 m à salinité supérieure à 35,50 ‰ aux eaux saumâtres de l'estuaire et du cours inférieur de l'Oued Sebou (Mehedia 15 à 20 ‰, Pont de Port-Lyautey 5 à 10 ‰, Moghrane 0,18 à 0,30 ‰), puis à celles pratiquement douces des lieux de ponte (0,11 ‰). Mais un

autre cas, tout à fait particulier celui-ci au Maroc, peut nous permettre de contrôler la valeur de l'hypothèse endocrinienne qui fait jouer un rôle prépondérant au gradient de salinité dans les migrations génétiques des poissons anadromes.

L'un de nous, en effet, a déjà signalé le cas d'Aloses (*Alosa alosa* Linné) entièrement adaptée aux eaux douces d'un lac de barrage de l'Oued Beth, à El Kansera (Maroc). Nous avons cherché à savoir si ces Aloses se reproduisaient dans le bassin de retenue ou si, répétant la migration ancestrale, elles remontaient dans la partie supérieure de l'Oued Beth qui dévale les pentes du Moyen-Atlas.

Or, le lac d'El Kansera a la même salinité — d'ailleurs très faible (0,17 à 0,21 ‰) — que le Beth qui lui fournit la totalité de ses eaux. Par conséquent, si la salinité est le facteur déterminant de la migration, les aloses n'ont pas à abandonner le lac pour la rivière et restent sédentaires. Si, au contraire, ces poissons remontent le cours du Beth pour y pondre, c'est que la cause de cette migration de reproduction est autre que la salinité.

C'est bien cette dernière proposition que certaines observations faites en 1954, sur l'Oued Beth, en divers points en amont du lac de barrage, nous ont permis de vérifier.

1° Le 24 mars, à une dizaine de kilomètres environ en amont d'El Kansera (6 à 7 km de Camp-Bataille), le lit de la rivière, très encaissé, est large de 20 m et profond de 1,50 m; le courant atteint 1 m/s. En dépit des difficultés naturelles, une senne peut être mise à l'eau et cinq aloses sont capturées : une femelle de 43 cm au stade V de maturité sexuelle; quatre mâles mesurant respectivement 42, 43, 46 et 48 cm et dont le liquide séminal s'écoule sans qu'il soit nécessaire d'exercer de pression sur leurs flancs. Conditions de milieu : température de l'eau : 14°,3, salinité : 0,21 ‰, oxygène dissous : 6,7 cm^3/l. A noter qu'un mois plus tôt, dans le lac d'El Kansera, la température était de 14°,05 et la salinité de 0,21 ‰.

2° Le 12 mai, en amont du lac qui est en crue, au confluent de l'Oued Beth et de son affluent l'Esscbah, sont prises trois aloses mâles de 41, 45 et 45 cm et quatre femelles de 43, 45, 47 et 47 cm.

3° Le 24 juin, à plus de 20 km en amont de Camp-Bataille, soit à une cinquantaine de kilomètres du lac, la rivière, étroite, est formée de petits biefs séparés par des rapides très peu profonds (0,10 à 0,30 m). Le bief dans lequel est effectuée la pêche a 200 m de long, 15 à 20 m de large, 1,70 à 2 m de profondeur maximum; fond de sable et de galets, rives très ombragées. Capture de : 18 alevins d'aloses mesurant de 2,5 à 3,5 cm; de 2 alevins de 4 à 5 cm; de 7 adultes mâles et femelles, maigres, efflanqués, flottant morts au fil de l'eau; tailles variant entre 41 et 50 cm; glandes sexuelles flasques, récemment vidées de leur contenu. Conditions de milieu : température de l'eau : 23°,85; salinité : 0,17 ‰; oxygène dissous : 5,4 cm^3/l.

Ces exemples suffisent à montrer que dès la fin de l'hiver, les aloses d'El Kansera, lorsqu'elles sont à un stade voisin de la maturité sexuelle, remontent l'Oued Beth dont le lit est pourtant relativement exigu et

coupé de rapides. Elles mettent à profit les crues de cette saison pour gagner le cours supérieur très encaissé de la rivière. Elles se reproduisent dans les biefs où éclosent et se développent les jeunes qui descendront vers le lac avec les crues d'automne. La ponte accomplie, les reproducteurs, pour la plupart, meurent et s'échouent sur les bancs de sable qui encombrent le cours d'eau.

Il est à remarquer que la montée des adultes se fait à une période de l'année où le lac et la rivière sont en équilibre thermique et halin (température : 14 à 15° et salinité : 0,17 à 0,21 ‰).

L'hypothèse classique de l'espèce anadrome qui, peu avant sa reproduction, quitte un milieu très chloruré pour des eaux beaucoup plus diluées ne se vérifie donc pas ici. En fait, ces aloses d'eau douce se comportent comme les aloses marines. Pour elles, le lac d'El Kansera tient lieu de mer; elles s'y déplacent, s'y développent, puis le temps de la reproduction venu, l'abandonnent pour le cours de la rivière tributaire.

Leur cas n'est sans doute pas unique : chez les Salmonides, plus plastiques encore que les Aloses, certaines truites de lacs remonteraient elles aussi le cours des rivières, et il a été démontré par Fontaine et Vibert (1952) que les saumons de l'Adour, dans un segment du cours moyen du réseau aturien, ne suivent pas toujours un gradient de salinité.

Mais les aloses d'El Kansera posent à nouveau et de la manière la plus nette le problème des migrations des espèces potamotoques. Il faut chercher ailleurs que dans une différence de salinité l'explication du rhéotropisme puissant qui les anime pendant la période de reproduction et leur fait remonter les fleuves jusqu'à leur source.

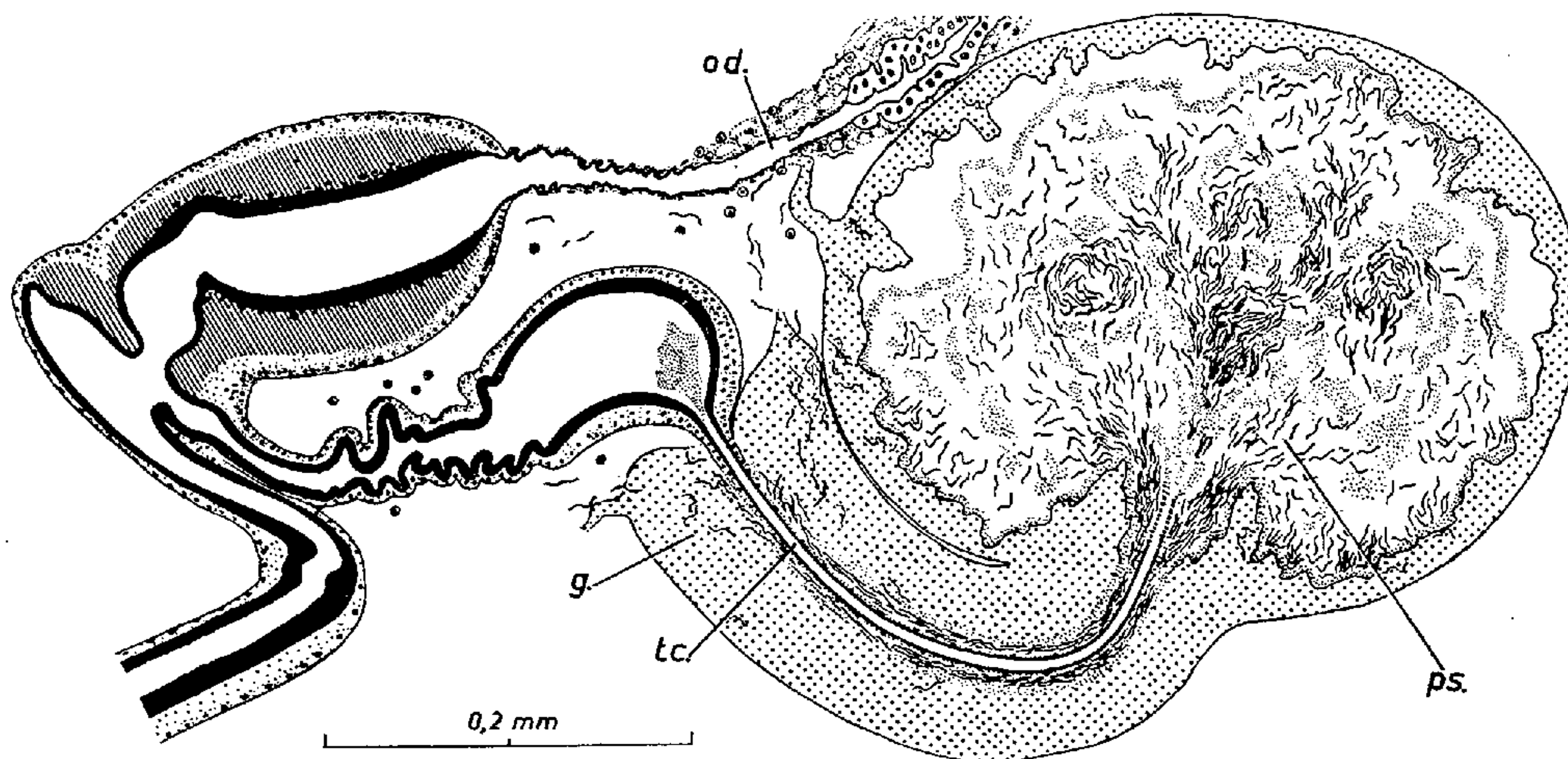
BIOLOGIE. — *Tissu conducteur de spermatozoïdes et fécondation hémocœlienne chez les Hémiptères Nabidés du genre* Pagasa. Note (*) de M. **Jacques Carayon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les structures particulières, associées aux fécondations hémocœliennes des Nabidés, atteignent leur maximum de différenciation chez les *Pagasa*, où existe notamment un « tissu conducteur de spermatozoïdes » ; ce tissu est comparable à celui des Anthocoridés Anthocorinés, mais laisse encore aux spermatozoïdes un court trajet à accomplir dans le sang pour atteindre les oviductes.

Les particularités de la fécondation, antérieurement observées chez les Hémiptères Nabidés du genre *Prostemma*, m'ont incité à rechercher s'il existe des faits comparables chez les représentants du genre *Pagasa* vicariant du précédent sur le continent américain. J'ai étudié dans ce but

(*) Séance du 10 janvier 1955.

des ♀♀ fixées de *Pagasa fusca* (Stein), provenant des États-Unis, et de *P. fuscipennis* Reut., récoltées en Argentine [1]. Les caractères des structures génitales et de la fécondation, identiques chez ces deux espèces, sont vraisemblablement très comparables chez les autres du même genre.



Pagasa fusca : ♀ fécondée, coupe sagittale axiale des voies génitales (schématisé, la poche spermatique étant supposée amenée dans le plan médian). *g*, gaine de tissu conducteur; *od*, oviducte; *ps*, poche spermatique; *tc*, tube copulateur.

Le vagin des ♀♀ de ces *Pagasa* est divisé en deux chambres superposées, réunies par la base (*cf.* figure). L'une, dorsale, aboutit aux oviductes. L'autre, ventrale, se prolonge antérieurement par un « tube copulateur » long et étroit, formé par une évagination de la paroi vaginale. L'extrémité distale de ce tube, *aveugle chez les ♀♀ vierges*, s'ouvre chez les ♀♀ fécondées dans une vaste « poche spermatique » globuleuse, située à droite dans l'abdomen. La paroi de cette poche est faite d'un tissu particulier, qui s'étend aussi tout le long du tube copulateur en l'entourant d'une gaine épaisse. D'origine très probablement mésodermique, ce tissu est compact; il secrète une substance, qui tapisse l'intérieur de la poche spermatique, et forme sous la gaine un manchon autour du tube copulateur. Inséré dans la lumière de ce dernier lors de la copulation, le pénis injecte en abondance le sperme dans la poche spermatique. Puis les spermatozoïdes abandonnent peu à peu celle-ci en s'engageant pour la plupart dans le manchon de sécrétion entourant le tube copulateur. Ils y cheminent vers le vagin, et au fur et à mesure de cette migration s'infiltrent dans le tissu même de la gaine, dont la structure se modifie après la fécondation par vacuolisation et formation de lacunes. Surtout à la partie postérieure

(1) Spécimens récoltés à mon intention par MM. P. D. Ashlock et N. D. Kormilev.

de la gaine, qui est proche des bases des oviductes, les spermatozoïdes quittent peu à peu le « tissu conducteur », et passent dans le sang pour gagner la paroi des oviductes, dans laquelle ils émigrent vers les ovarioles.

Des spermatozoïdes entrent également dans la paroi de la poche spermatique; or celle-ci présente quelques processus grêles, parfois en contact avec les oviductes, et qui peuvent de ce fait offrir un chemin plus direct aux spermatozoïdes; mais il ne semble pas que cette voie, si même elle est utilisée, soit la principale.

Les faits complexes observés chez les *Pagasa* s'interpréteraient difficilement sans les données précédemment acquises chez les Anthocoridés Anthocorinés d'une part, chez les *Prostemma* d'autre part.

La poche spermatique et le tissu conducteur de spermatozoïdes des *Pagasa* sont en effet immédiatement comparables, tant par leur structure que par leur fonctionnement, aux formations décrites sous le même nom chez les Anthocorinés (²). L'organisation du tissu conducteur peut y être cependant considérée comme moins achevée, puisque ce tissu laisse encore s'échapper des spermatozoïdes dans l'hémocœle, au lieu de les amener tous jusque dans la paroi des oviductes. L'équivalent du tube copulateur des Anthocorinés existe également chez les *Pagasa*, mais il y part du vagin et non du pli intersegmentaire précédant l'orifice génital.

Les structures génitales femelles, plus complexes chez les *Pagasa* que chez les autres Nabidés Prostemminés, sont à rapprocher surtout de celles décrites chez *Prostemma guttula* (³). L' « organe spermalège » de ce dernier apparaît en effet, de par sa situation et ses rapports avec le vagin, comme l'homologue de la poche spermatique des *Pagasa*, mais sa différenciation est plus faible.

Chez les Nabidés d'une part, chez les Anthocoridés et Cimicidés de l'autre, les modalités des fécondations hémocœliennes et les différenciations structurales correspondantes s'ordonnent suivant deux séries évolutives parallèles. La copulation, toujours intravaginale chez les premiers, mais très généralement « tégumentaire » chez les seconds, introduit la seule différence constante entre ces deux séries, dont les termes respectifs sont au reste très comparables.

Le maximum de différenciation structurale est atteint, aussi bien chez les *Pagasa* dans la série des Nabidés que chez les Anthocorinés dans la série Anthocoridés-Cimicidés, avec le tissu conducteur de spermatozoïdes et les formations auxquelles il prend part. Corrélativement, la spermathémie, intense et prolongée dans les fécondations hémocœliennes primitives, devient très réduite ou est secondairement supprimée.

(²) *Cf.* J. CARAYON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1206.
(³) *Cf.* J. CARAYON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1317.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur les caractères sexuels externes des femelles pubères de* Carcinus mænas *et de* Pachygrapsus marmoratus. Note de M[me] **Geneviève Vernet-Cornubert** et de M[lle] **Noëlle Demeusy**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une précédente Note [1], nous avons relaté que l'ablation des pédoncules oculaires agissait sur les caractères sexuels externes des femelles impubères de *Carcinus mænas* et de *Pachygrapsus marmoratus*. Des femelles juvéniles privées de pédoncules oculaires effectuaient une mue de puberté anormale : les caractères sexuels tels que la pilosité et le rapport de féminisation de l'abdomen n'apparaissaient pas.

Cette année nous nous sommes intéressées aux caractères sexuels externes des femelles adultes opérées et nous avons observé une régression de ces caractères.

Le cas a été particulièrement difficile à étudier chez *Carcinus mænas* car les femelles adultes ne muent pas toujours après l'ablation des pédoncules oculaires. Elles subissent généralement une ponte et meurent un ou deux mois après. Cependant, il est arrivé que la mue se produise.

— Un lot de femelles adultes non ovigères est opéré peu de temps après la période normale de ponte. Un mois après l'ablation des pédoncules oculaires, la moitié du lot a mué. Deux animaux pondent après la mue et subissent une seconde mue post-opératoire.

— Dans un lot de femelles ovigères opérées, deux animaux muent soit avant, soit après une ponte provoquée par l'ablation.

On remarque alors que ces individus tendent à reprendre l'aspect juvénile : l'abdomen présente une régression très nette de la bordure de soies, une légère diminution du rapport de féminisation. Quant aux pléopodes, ils perdent leurs soies pubérales. Il faut généralement attendre la seconde mue post-opératoire pour observer ces modifications.

Chez *Pachygrapsus marmoratus* le cas s'est présenté différemment : en effet, l'ablation des pédoncules oculaires ne provoque pas de ponte chez les femelles pubères, mais une suite de mues accélérées. Nous avons donc pu faire les observations sur un grand nombre de Crabes.

Deux lots d'animaux ont été opérés :

— Dans le premier lot, nous avons enlevé les pédoncules oculaires en avril à des femelles prêtes à pondre;

— Dans le deuxième lot, les femelles étaient ovigères et l'ablation a eu lieu en mai.

Dans les deux cas, l'animal effectue une mue et revient à la forme non

(1) G. Cornubert, N. Demeusy et A. Veillet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1405.

ovigère ([2]). Cette forme, rappelons-le, n'est reprise qu'au mois d'août par les femelles normales : légère diminution du rapport de féminisation de l'abdomen, pilosité nettement moins développée de la bordure des segments abdominaux et des pléopodes. Notons que les femelles présentent à la dissection des ovaires en plein développement, mais leurs ovocytes sont d'une couleur rose saumon anormale. On peut penser que l'accélération du rythme des mues entrave la croissance normale de l'ovaire ([3]).

Conclusions. — L'absence des pédoncules oculaires provoque chez les femelles adultes de *Carcinus mænas* et de *Pachygrapsus marmoratus* un retour à des caractères sexuels externes moins développés. Le pédoncule oculaire produirait une hormone au moment de la puberté. Cette sécrétion persisterait toute la vie chez *Carcinus* et serait cyclique chez *Pachygrapsus*.

Cette disparition entraînerait une régression des caractères sexuels externes.

D'autre part, nous constatons simultanément chez les femelles pubères opérées une régression des caractères sexuels externes et un développement de l'ovaire (notamment chez *Carcinus* puisque nous observons une ponte). Il ne semble pas qu'il y ait liaison des deux phénomènes comme nous en avons discuté ([2]). Il y aurait chez l'animal normal un développement des caractères sexuels externes, puis des gonades au moment de la puberté (*Carcinus*) ou de la reproduction (*Pachygrapsus*). La disparition des pédoncules oculaires les dissocierait en entraînant une régression du premier phénomène et un développement du second.

BIOLOGIE MARINE. — *Les plate-formes et corniches récifales de Vermets* (Vermetus cristatus *Biondi*) *en Méditerranée occidentale*. Note de M. **Roger Molinier**, présentée par M. Louis Fage.

On connaît divers types de formations récifales calcaires d'origine biologique en Méditerranée [« trottoir » d'Algues calcaires (*Tenarea tortuosa*), récifs de Polychètes sédentaires (*Serpulidæ*), formations de Vermets (*Vermetus cristatus*)]. Les formations de Vermets ont été les premières décrites en Méditerranée occidentale par de Quatrefages ([1]). Récemment, J.-M. Pérès et J. Picard ([2]) ont analysé les placages de Vermets de Tipasa (Algérie), les comparant à ceux décrits en Sicile par de Quatrefages.

Les Vermets s'installent sur une plate-forme due à l'érosion physico-chimique de la zone des embruns. Cette érosion détermine une abrasion

---

([2]) G. Cornubert, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 51, n° 1050, 1954.

([3]) G. Cornubert, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 952.

([1]) *Souvenirs d'un naturaliste*, 1, 1854.

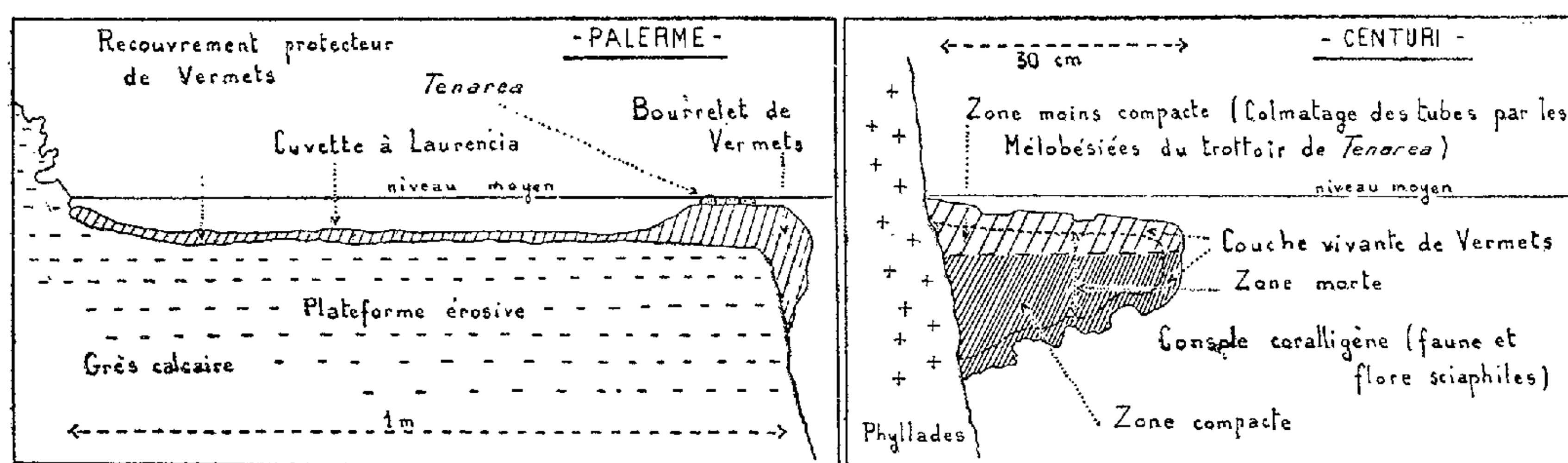
([2]) *Rec. Trav. Stat. Marine Endoume*, 1952.

rapide du front de la roche littorale qui recule seulement dans la partie localisée au-dessus du niveau moyen de la mer; il se forme ainsi une plate-forme colonisée par de nombreux organismes marins. Les Vermets y établissent, dès le début de sa formation, des revêtements protecteurs de plusieurs centimètres d'épaisseur. L'érosion continue à s'exercer sur le front de la roche exposé aux embruns et la plate-forme s'agrandit. Sur la frange battue par les vagues, les Vermets, trouvant des conditions optimales de développement (hydrodynamisme, oxygénation, etc.), prospèrent en bourrelet saillant. On arrive à l'édification de « marches » érosives ayant une largeur de plusieurs mètres, recouvertes par les Vermets, et localisées le long des côtes sur d'assez grandes distances. J'ai eu l'occasion de les étudier avec J. Picard à Tipasa (Algérie), à Palerme et Syracuse (Sicile) ([3]), et j'ai décrit ([4]) des formations identiques sur le littoral de l'île Formentera (Baléares). Toutes ces formations relèvent du même type et sont édifiées sur roches tendres (grès de Tipasa, Palerme et Formentera, calcaire tendre des écueils des Capucins à Syracuse).

Jamais les Vermets n'avaient été observés en peuplements importants sur des substrats durs. J. Picard et moi-même en avions seulement observés quelques faibles placages sur granite dans le golfe d'Ajaccio. J'en avais relevé également un liséré sur une petite plate-forme érosive taillée dans le granite dans le golfe de Propriano (Corse). Plus récemment, j'en découvrais des formations massives sur un socle cristallin de Phyllades à Centuri (Cap Corse), où *Vermetus cristatus* prospère avec une extraordinaire vitalité sur les îlots rocheux séparant l'île de Centuri de la côte. Les Vermets s'y développent par endroits sur *paroi rocheuse verticale*, donnant une corniche saillante atteignant 20 à 30 cm d'amplitude horizontale sur une épaisseur de 20 à 25 cm. Ce type de formation rappelle bionomiquement les trottoirs construits par les *Tenarea*. On observe, sous la corniche saillante, une « console coralligène » peuplée d'organismes à affinités sciaphiles dans un habitat à l'abri d'intensités lumineuses trop accusées, avec les algues habituelles aux parois et surplombs peu éclairés : *Udotea petiolata*, *Halimeda tuna*, *Peyssonnelia polymorpha* et même *Vidalia volubilis* (localisée habituellement à des profondeurs beaucoup plus grandes). Les intervalles entre les tubes de Vermets sont colmatés, à la partie supérieure, par les Mélobésiées de la série évolutive du trottoir de *Tenarea* (*Neogoniolithon notarisi* ?) et à la partie inférieure par diverses Mélobésiées rougeâtres indéterminées. La consolidation assurée par ces dernières semble plus intense que celle qu'assurent, à la partie supérieure, les Mélobésiées du trottoir de *Tenarea*. A la face supérieure plane de la corniche, on observe

([3]) *Ann. Inst. Océan.*, 28, 1953.
([4]) *Vie et milieu* (à l'impression).

des bourrelets épars de *Tenarea* avec leur faune habituelle. Notons également des coussinets de *Lithothamnium byssoïdes*, que l'on observe aussi sur les rochers avoisinants, parmi les Cystoseires. Par endroits, les Vermets forment de minces recouvrements sur des dalles rocheuses légèrement en dessous du niveau moyen de la mer; lorsque ces dalles sont surplombées par des parois rocheuses battues par les vagues, les *Tenarea* y ébauchent des corniches saillantes, preuve indiscutable que les deux types de corniches n'appartiennent pas au même niveau : les *Tenarea* se développent à la partie inférieure de l'étage mésolittoral, les Vermets à la partie supérieure de l'étage photophile infralittoral.



L'intérêt majeur de la découverte de ce type de formation récifale à *Vermetus cristatus* est de préciser que le terme de « trottoir », donné pour la première fois à des formations récifales en Méditerranée occidentale par de Quatrefages précisément à propos des Vermets, peut réellement leur être appliqué dans le cas analysé ci-dessus. Jusqu'à présent, les Vermets n'avaient été observés qu'en recouvrements sur des plate-formes érosives, et l'on pouvait se demander s'il n'y avait pas intérêt à parler plutôt de *plate-formes* ou de *terrasses* à Vermets, réservant le terme de *trottoir* aux corniches saillantes de *Tenarea*. A Centuri, il s'agit de véritables *trottoirs saillants de Vermets* dont je donnerai une description plus détaillée écologique, faunistique et floristique, dans un travail en cours sur les rivages du Cap Corse.

Retenons de ces observations que les Vermets se développent sur des types de substrats très divers et sont indépendants : *a*. de la nature chimique de ces derniers : siliceux en Corse, calcaires en Sicile; *b*. de leur nature physique (compacité) : grès de Tipasa (Algérie), de Palerme (Sicile) ou de Formentera (Baléares); calcaire tendre de Syracuse (Sicile); granite d'Ajaccio et de Propriano ou Phyllades de Centuri (Corse).

BIOMÉTRIE. — *Grandeur de référence et allométrie de taille chez* Maïa squinado. Note de M. **Georges Teissier**, présentée par M. Louis Fage.

Le choix d'une grandeur de référence convenant à des recherches sur l'allométrie de taille se ramène à la détermination de l'axe d'un nuage rectiligne de points, qui peut être défini par le facteur général ou par la première composante principale de la matrice des corrélations. Un facteur bipolaire achève de rendre compte des corrélations observées chez les *Maïa*.

Si l'on cherche à exprimer quantitativement les différences de proportions qui distinguent des *Maïa squinado*, grandes ou petites, on est conduit tout naturellement à comparer les longueurs des appendices à l'une des dimensions du céphalothorax dont la mesure représentera, par définition, la taille de l'animal étudié. Il s'agit là, évidemment, d'une pure convention et rien n'oblige à choisir la longueur de la carapace plutôt que sa largeur, ni à prendre certains points de repère plutôt que d'autres. La difficulté est ici, moins de trouver une bonne mesure de la taille que de choisir entre plusieurs définitions également acceptables. Mais il est des animaux, les Isopodes par exemple, dont la mesure est difficile et la taille mal définie; pour eux, le choix de la grandeur de référence impossible à justifier sur le plan biologique, ne peut être fait que pour des raisons de pure commodité. On peut alors penser que, plutôt que de prendre une décision arbitraire, mieux vaudrait définir la taille par un paramètre faisant intervenir simultanément toutes les grandeurs entre lesquelles un choix était possible.

Pour préciser le problème, nous supposerons que nous ayions pratiqué un même nombre de mesures sur chacun des éléments d'un échantillon prélevé dans une population d'animaux adultes distribués de façon sensiblement normale. Nous supposerons aussi que l'espèce étudiée est une de celles chez lesquelles les relations d'allométrie se vérifient bien, c'est-à-dire que les logarithmes $X_1, X_2, \ldots, X_n$, des mesures varient en moyenne proportionnellement les uns aux autres et que les corrélations qui les unissent sont fortes. Les points figuratifs $(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ constituent alors un nuage très allongé et sensiblement rectiligne et l'on peut montrer que la recherche d'une grandeur de référence indépendante de toute convention préalable se ramène sur le plan statistique à la détermination de l'axe de ce nuage rectiligne [1]. Deux procédés d'analyse de la matrice des corrélations, apparentés mais distincts, peuvent être utilisés, la « taille » pouvant être définie soit par le facteur général T, soit par la première composante

---

[1] G. Darmois, *Biometrics*, 10, 1954, p. 180 ; G. Teissier, *Biometrics*, 11, 1955 (à l'impression) ; *voir* aussi pour le problème biologique : G. Teissier, *Tr. Stat. Biol. Roscoff*, fasc. 13, 1935, p. 91-130 ; *Biotypologie*, 7, 1938, p. 73-96.

principale F. Dans les hypothèses où nous nous sommes placés, les deux estimations de la taille sont très voisines l'une de l'autre, la différence étant d'autant plus faible que le nombre des organes mesurés est plus grand.

Les deux techniques de calcul ont été appliquées à 301 *Maïa squinado* mâles, sur chacune desquelles avaient été pratiquées huit mesures. On vérifie aisément que les huit grandeurs étudiées ont des distributions approximativement normales et qu'elles sont deux à deux en relation d'allométrie, que toutes les corrélations sont fortes et que la longueur du céphalothorax L conditionne de 92 à 93,6/100e de la variance des appendices. Mais on constate aussi que la définition de la taille la plus naturelle n'est certainement pas la meilleure : la variance résiduelle moyenne n'est que de 4,1/100e, lorsque les mesures sont rapportées à la longueur M_2 du méropodite de la deuxième patte locomotrice, alors qu'elle atteint 7,1/100e lorsque la taille est mesurée par L.

Les résultats obtenus à partir de M_2 sont parmi les plus précis auxquels l'on puisse parvenir en définissant la taille par une seule des dimensions de l'animal étudié, mais il est facile d'améliorer la qualité des ajustements en se référant à une combinaison linéaire convenablement choisie de plusieurs mesures. Les prévisions les plus exactes qui puissent être faites à partir des données dont nous disposons sont celles que permettent le facteur général ou la première composante principale, T rendant compte de 97,65/100e et F de 97,84/100e de la variance totale.

Les coefficients de corrélation étant assez voisins les uns des autres, un procédé beaucoup plus simple peut être utilisé, si l'on attache moins d'importance à la rigueur des calculs qu'à leur facilité. En négligeant les écarts des coefficients de corrélation à leur moyenne $\bar{r} = 0,9752$, on peut définir la taille s d'un individu par un nombre proportionnel à la moyenne des écarts réduits des X et expliquer par là 97,50/100e de la variance totale.

La détermination de l'axe du nuage rectiligne de points, telle qu'elle peut être faite par l'un ou l'autre des deux premiers procédés, n'est que la première étape d'une analyse factorielle qui doit se poursuivre normalement par l'extraction d'autres facteurs ou d'autres composantes. Dans le cas qui nous occupe, le premier facteur bipolaire U extrait après T, rend compte de 0,76/100e de la variance totale et permet une restitution approximativement exacte des corrélations observées; il correspond certainement à la deuxième composante principale G qui permet d'expliquer 0,89/100e de cette variance. Les facteurs suivants ne sont pas significatifs, à en juger du moins d'après la population de mesures dont nous disposons; la variance résiduelle, égale à 1,59/100e dans la première technique, et à 1,27/100e dans la seconde, peut être considérée comme essentiellement imputable aux facteurs locaux et aux erreurs de mesure. U et G peuvent être estimés pour chacun des individus étudiés et per-

mettent de corriger les prévisions fournies par les relations d'allométrie.

La comparaison des procédés de calcul qui viennent d'être examinés montre que l'erreur moyenne commise sur l'estimation des différents X, est respectivement de 2,9 et de 2,1/100e lorsque la taille est définie par L ou par M_2, de 1,88, 1,75 et 1,70/100e lorsqu'elle est définie par *s*, *t*, ou *f*. L'erreur moyenne n'est plus que de 1,34 ou 1,20/100e lorsqu'on tient compte à la fois de *t* et de *u* ou de *f* et de *g*.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches chronaximétriques sur les effets de l'aldostérone, hormone cortico-surrénale.* Note de MM. **Raoul Lecoq, Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, transmise par M. Maurice Javillier.

Nous avons déjà ([1]), à l'aide de la chronaximétrie, mis en évidence les propriétés opposées de la cortisone et de la désoxycorticostérone (DOC). A l'action diphasique excitante, puis inhibitrice, de la DOC, substance acidosique, s'oppose l'action d'emblée inhibitrice de la cortisone, hormone alcalosique. Étudiant ensuite un certain nombre de corticostéroïdes, nous avons constaté qu'ils se rangent chronaximétriquement en deux groupes, mais qu'il n'y a pas parallélisme entre ceux-ci et la division classique en 11-oxycorticostéroïdes, admis comme gluco-actifs, et les 11-désoxycorticostéroïdes, supposés strictement minéralo-actifs ([2]).

Il est vrai qu'une distinction aussi tranchée n'est plus admise; la corticostérone (11-oxy), dont les réactions chronaxiques sont analogues à celles de la DOC, est en effet considérée comme douée de propriétés gluco- et minéralo-actives moyennes ([3]).

Les travaux récents de l'équipe Simpson-Reichstein ([4]) ont montré que l'hormone responsable de l'équilibre minéral n'est pas la désoxycorticostérone, mais une hormone très active récemment isolée, connue sous les noms d'électrocortine ou d'aldostérone. Parallèlement, l'hydrocortisone a pris en thérapeutique une place prépondérante aux dépens de la cortisone. Hydrocortisone et aldostérone constitueraient les deux pôles de l'activité corticosurrénale. T. Reichstein, nous ayant remis une petite quantité d'aldostérone, nous a permis de faire quelques investigations sur les chronaxies nerveuses et utérines.

Nos expériences ont été pratiquées sur des Rats blancs adultes et des

---

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2045.

([2]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2146 *et Thérapie*, 7, 1952, p. 444.

([3]) T. Reichstein, *Prod. pharm.*, 7, 1952, p. 13 et 67.

([4]) A. S. Simpson, J. F. Tait, A. Westersteln, R. Neher, J. v. Euw et T. Reichstein, *Experientia*, 3, 1953, p. 333 et 10, 1954, p. 132.

Rattes non gravides, utilisant comparativement l'aldostérone, la DOC, la cortisone et l'hydrocortisone, sous forme de dispersions aqueuses à 10 % de tween 80. Les chronaxies nerveuses, appréciées sur les nerfs extenseurs et fléchisseurs des orteils, étaient mesurées après injection intrapéritonéale des substances précédentes aux doses précisées dans le tableau et les chronaxies utérines déterminées après application locale de la dispersion, au moyen d'un tampon de coton hydrophyle, les résultats étant exprimés en capacités chronaxiques ou millimicrofarads.

TABLEAU I.

Modification des chronaxies nerveuses après injection de DOC.

Quantités injectées..	10 γ.		100 γ.		200 γ.		3000 γ.	
	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.
Avant l'injection...	20	40	25	45	20	45	25	45
5 mn après......	18	27	17	19	15	17	55	70
10 »	20	40	17	19	30	50	80	100
15 »	20	40	25	40	60	80	150	190
25 »	20	40	27	47	55	60	27	45

TABLEAU II.

Modification des chronaxies nerveuses après injection d'aldostérone, de cortisone et d'hydrocortisone.

Substances injectées..	Aldostérone.				Cortisone.		Hydrocortisone.	
	5 γ.		10 γ.		200 γ.		200 γ.	
	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.	Ext.	Flex.
Avant l'injection..	20	40	20	45	25	40	25	45
5 mn après......	18	27	22	25	30	50	40	60
10 »	17	22	17	18	70	90	70	80
15 »	15	18	70	80	100	120	100	120
20 »	20	30	70	90	150	190	70	90
25 »	30	40	70	80	80	100	60	80
30 »	70	90	–	–	50	70	–	–

TABLEAU III.

Modification des chronaxies utérines sur Ratte non gravide.

	Chronaxies.
Base...............................	100
Désoxycorticostérone.................	250
Aldostérone.........................	170
Cortisone...........................	20
Hydrocortisone......................	65

L'aldostérone exerce, comme la DOC, une action nerveuse diphasique, d'abord excitante, puis inhibitrice, ce qui la rapproche également de la

corticostérone (de structure chimique voisine) et l'oppose à la cortisone. Mais alors que cette action diphasique ne s'obtient pour la DOC qu'avec des doses de 200 à 2 500 γ, les doses plus faibles ne présentent que la première phase excitante et les doses plus fortes que la deuxième phase inhibitrice, on note pour l'aldostérone une action diphasique déjà nette après injection de 5 et surtout de 10 γ d'aldostérone.

L'aldostérone se montre, comme la DOC et la corticostérone, acidosique : ses effets sur les chronaxies nerveuses sont empêchés par une injection préalable alcalogène; ils subsistent après une injection acidogène et, dans ce dernier cas, se trouvent amplifiés et d'emblée dépressifs. Ainsi, une injection première de cortisone ou d'hydrocortisone (alcalosique) annule l'action nerveuse de l'aldostérone, alors que l'injection préalable de DOC l'amplifie. Ajoutons que l'aldostérone augmente, comme la DOC, la chronaxie de l'utérus non gravide (action analogue à celle de la progestérone), alors que la cortisone et l'hydrocortisone (comme l'œstradiol) la diminue.

Conclusions. — Les effets chronaximétriques de l'aldostérone sont du même type que ceux de la désoxycorticostérone et de la corticostérone : action aiguë diphasique et propriétés acidosiques. Toutefois, l'aspect diphasique des chronaxies nerveuses est obtenu, pour l'aldostérone, avec des doses 20 à 50 fois moins fortes que celles de la désoxycorticostérone. L'action minéralocorticoïde des hormones de ce groupe, bien qu'elle ne soit plus considérée comme exclusive, paraît plus en rapport avec leurs effets électrophysiologiques qu'avec leurs caractères chimiques.

Dans son activité nerveuse et utérine, l'aldostérone s'oppose à la cortisone et à l'hydrocortisone, dont les propriétés glucocorticoïdes sont dominantes.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence d'une composante excito-ganglionnaire dans l'action que le tétraméthylammonium exerce sur le duodénum isolé de Rat.* Note (*) de Mlle **Jeanne Lévy** et Mme **Estéra Michel-Ber**, présentée par M. Léon Binet.

Le tétraméthylammonium (TMA) exerce sur le duodénum isolé de Rat, outre une action parasympathomimétique, des effets excito-ganglionnaires. Le mécanisme de ceux-ci est comparable à celui des effets excito-ganglionnaires exercés, sur le même organe, par la nicotine.

L'action spasmogène manifestée par le TMA sur l'intestin isolé des Rongeurs est considérée par différents auteurs comme une action parasympathomimé-

(*) Séance du 10 janvier 1955.

tique [1], [2], [3] bien que des propriétés excito-ganglionnaires aient été reconnues à cette substance [4].

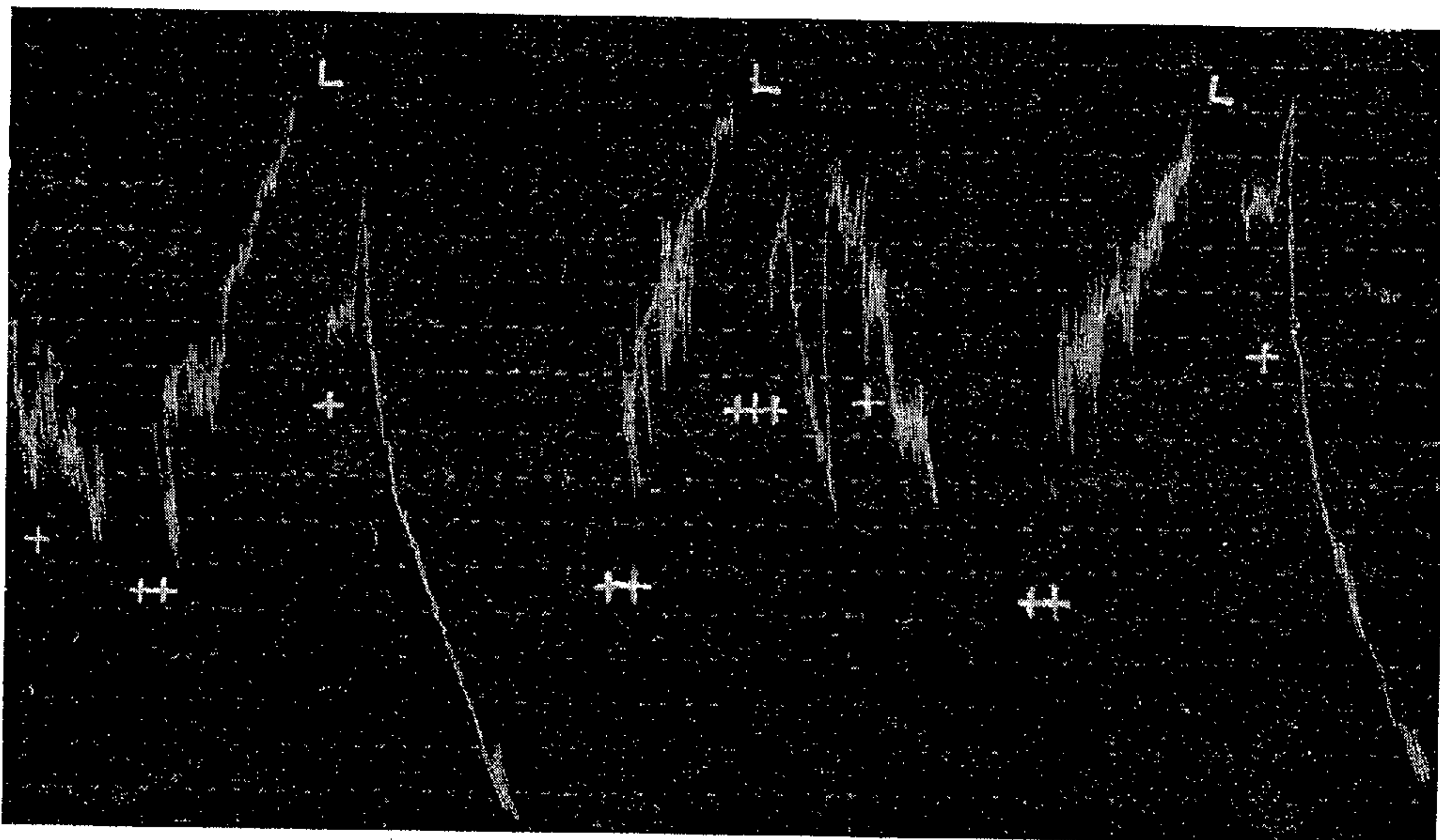
Nous avons pu mettre en évidence une composante ganglionnaire dans l'action que cette substance exerce sur le duodénum isolé de Rat.

1. *Duodénum normal.* — Lorsqu'on fait agir des doses progressivement croissantes de perchlorate de tétraméthylammonium sur le duodénum isolé de Rat, on observe :

a. aux concentrations inférieures à $2,5.10^{-6}$: aucune action (*figure*);

b. aux concentrations moyennes ($2,5.10^{-6}$ à 1.10^{-5}) : une action biphasique, dépressive, puis contracturante. Cette action est supprimée par l'hexaméthonium (1.10^{-5}) mais conservée en présence de procaïne (5.10^{-6});

c. Aux concentrations supérieures à 10^{-5}, un effet spasmogène qui est réduit par l'hexaméthonium et conservé en présence de procaïne.



Duodénum isolé de Rat maintenu en survie dans 40 cm³ de Tyrode. En +, administration de 40 µg de perchlorate de tétraméthylammonium. En ++, administration de 1 µg de sulfate d'ésérine. En +++, administration de 50 µg de chlorhydrate de procaïne.

2. *Duodénum ésériné.* — *a.* Les concentrations de TMA inactives sur l'organe normal ($2,5.10^{-6}$) exercent dans ces conditions expérimentales une action biphasique : faible effet contracturant suivi d'un fort effet inhibiteur (*figure*). Ce double effet est supprimé par l'hexaméthonium (1.10^{-5}) et par la procaïne ($1,25$ à 5.10^{-6}) (*figure*).

---

(1) R. Hunt, *J. Pharm. exp. Therap.*, 26, 1926, p. 367.

(2) J. Raventos, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 26, 1937, p. 361.

(3) A. M. Lands, *J. Pharm. exp. Therap.*, 102, 1951, p. 219.

(4) J. H. Burn et H. H. Dale, *J. Pharm. exp. Therap.*, 6, 1915, p. 417.

b. Les concentrations moyennes et fortes (5.10^{-6} à $1,25.10^{-5}$) provoquent, en présence d'ésérine, soit une action identique à celle provoquée par des concentrations faibles ($2,5.10^{-6}$), soit une action spasmogène potentialisée. L'hexaméthonium qui supprime l'effet inhibiteur ne laisse subsister qu'une partie de l'effet spasmogène tandis que la procaïne rétablit une action biphasique analogue à celle que les concentrations moyennes exercent sur l'intestin normal.

En conclusion la composante ganglionnaire de l'action exercée par TMA est mise en évidence par la suppression de la totalité de l'effet inhibiteur et d'une partie de l'effet spasmogène par les ganglioplégiques tels que l'hexaméthonium.

Les effets excito-ganglionnaires provoqués pa le TMA semblent s'exercer, comme ceux de la nicotine ([5]), par un double mécanisme :

a. excitation des fibres préganglionnaires et mise en liberté d'acétylcholine [ces effets sont potentialisés par l'ésérine et supprimés par la procaïne ([6])] :

b. dépolarisation et stimulation de la cellule ganglionnaire (ces effets, supprimés par l'hexaméthonium, ne sont pas influencés par la procaïne).

PHARMACOLOGIE. — *Sur une exaltation de l'activité anesthésique de surface en milieu acide*. Note (*) de MM. **Raymond Charonnat** et **Paul Lechat**, présentée par M. Léon Binet.

L'opinion la plus courante attribue le pouvoir anesthésique local d'un sel à la base libre et non point au cation ou au sel lui-même. Les auteurs montrent dans un cas précis d'anesthésie cornéenne un relèvement de l'activité en zone fortement acide, où la concentration de la base ne peut être qu'infime.

Depuis la généralisation de l'emploi des anesthésiques locaux, beaucoup d'auteurs ont signalé le rôle favorable de l'alcalinisation sur l'activité spécifique : Haviland Hall (1888, cocaïne), Gros (1910-1912, cocaïne, procaïne, eucaïne, alypine, stovaïne), Sollmann (1917, cocaïne, tropacocaïne, procaïne, eucaïne, alypine, holocaïne, etc.), Protz (1920, cocaïne, procaïne, alypine, acoïne etc,). Ceci a été observé pour les divers modes d'application des anesthésiques, à l'exception des injections intracutanées (Sollmann).

J. Régnier (1924) ([1]) a étudié minutieusement le phénomène pour le

([5]) J. Levy et E. Michel-Ber, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, (séance du 9 octobre 1954). 1re note).

([6]) J. Levy et E. Michel-Ber, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, (séance du 9 octobre 1954 2e note).

(*) Séance du 10 janvier 1955.

([1]) *Bull. Sc. Pharm.*, 31, 1924, p. 513 (on trouvera dans ce Mémoire les références des auteurs qui précèdent).

chlorhydrate de cocaïne entre pH 3,2 et pH 8,4; l'élévation progressive de l'activité ne devient forte qu'au-dessus de pH 6,9.

La plupart des auteurs, à la suite de Gros, expliquent ce fait par une activité de la base plus grande sous forme libre que sous forme combinée. D'autres observations sont venues appuyer cette interprétation : Abelin (1923) a montré que l'action anesthésique locale de la phényléthylamine sur les têtards est supérieure à celle de ses sels, à concentration équivalente. Dans un autre domaine, H. Brown et T. A. Henry ([2]) ont vu l'action de la quinine potentialisée par un alcali.

J. Régnier (1925) ([3]), tout en acceptant l'hypothèse de Gros, a démontré qu'elle ne représentait pas le phénomène le plus essentiel dans l'exaltation du pouvoir anesthésique, car l'accroissement d'activité, par alcalinisation, est encore considérable lorsqu'on opère avec une solution aqueuse récente de cocaïne prise sous forme de base. Ses travaux ultérieurs bien connus, sur le rôle des anions, ont confirmé son opinion.

Mais J. W. Trevan et E. Boock ([4]) sont allés plus loin que Gros : en s'appuyant sur la détermination des concentrations minimales efficaces à divers pH, pour la cocaïne, la β-eucaïne, l'amyléine, la procaïne, etc., ils ont cru pouvoir affirmer que le seul constituant actif d'une solution d'anesthésique local est la base libre et non le cation ou le sel non dissocié.

L'analyse du mécanisme de l'anesthésie cornéenne dont nous poursuivons l'étude ramène inévitablement vers ces phénomènes.

Nous avons observé ([5]) que l'anesthésie cornéenne comporte : 1° une phase d'établissement de l'anesthésie; 2° une phase de blocage réversible de l'anesthésique; 3° une phase de blocage irréversible. Dans ces différentes phases interviennent certainement des substances amphotères, dont le comportement dépend du pH du milieu : il faut s'attendre à voir plusieurs propriétés passer par une valeur minimum dans une zone de pH plus ou moins étendue. Autrement dit, le renforcement de l'activité d'un sel anesthésique étant obtenu par une évolution du pH vers les valeurs les plus élevées utilisables, on peut espérer un effet semblable avec une acidification suffisante amenant le pH à des valeurs plus basses que celles mises en jeu par Régnier.

Pour effectuer cette vérification il convient de prendre quelques précautions : choisir un acide peu irritant, et réduire autant que possible l'action perturbatrice des ions accessoires. Nous avons utilisé un anesthésique de surface puissant, le chlorhydrate de cinchocaïne (*Percaïne*) : la faible

---

([2]) *Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 17, 1923, p. 61.
([3]) *Bull. Sc. Pharm.*, 32, 1925, p. 271.
([4]) *Brit. J. Exp. Path.*, 8, 1927, p. 307.
([5]) R. Charonnat et P. Lechat, *Thérapie*, 9, 1954, p. 58.

concentration nécessaire (0,010 à 0,025 %) rend négligeable l'action de l'ion chlore; la variation de pH a été obtenue en mélangeant des proportions variables de solutions environ centimoléculaires d'acide phosphorique et de phosphates mono- et di-potassiques.

Le pouvoir anesthésique (intensité à divers moments, action totale, durée) a été déterminé selon la méthode de Régnier. La cinchocaïne précipitant au-dessus de pH 7, nous n'avons étudié que la zone acide du pH. Les solutions à 0,025 % de chlorhydrate de cinchocaïne à pH différents ont été comparées deux à deux sur les yeux d'un même lapin; voici les résultats de 28 comparaisons exprimées en attribuant la valeur conventionnelle 1 à l'intensité de l'anesthésie à pH 5 :

pH	2,8	3,2	5	6,4
Intensités relatives de l'anesthésie	1,2	1,07	1	1,7

En observant pour la première fois le relèvement de l'anesthésie à pH 2,8 par rapport à celle obtenue à un pH plus élevé, nous sommes conduits à écarter l'hypothèse de Trevan et Boock d'une action exclusive de la base anesthésique. De nouvelles expériences sont nécessaires pour discerner lequel des facteurs de l'action anesthésique est modifié de façon importante en milieu acide. J. Régnier et R. David ([6]) envisageaient globalement l'action sur la cellule réceptrice en milieu alcalin. Il faudra examiner l'effet du pH sur divers types d'anesthésiques locaux, et nous avons déjà reconnu que cet effet peut être inverse du cas de la cinchocaïne.

MICROBIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action des associations d'antibiotiques*. Note (*) de M. **Louis Chambon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude de la sensibilité de *Malléomyces pseudo-mallei* aux antibiotiques nous donne l'occasion de signaler deux effets paradoxaux des associations d'antibiotiques du groupe II de Jawetz et Gunisson : effet synergique sur leur activité bactéricide induction d'une résistance à chaque antibiotique et à leur association. Le parallélisme des faits observés *in vitro* et *in vivo* leur donne une importance considérable.

Pour des concentrations d'antibiotiques correspondant aux concentrations sanguines moyennes, *Malléomyces pseudo-mallei* est très généralement sensible à l'action bactéricide du chloramphénicol; l'auréomycine et la terramycine n'ont que rarement un effet bactériostatique et les autres antibiotiques sont sans action sur ce germe.

Nous avons cependant noté au cours de l'étude de plusieurs souches de bacille de Whitmore isolées dans trois cas de mélioïdose pulmonaire humaine

([6]) *Bull. Sc. Pharm.*, 32, 1925, p. 513.

(*) Séance du 10 janvier 1955.

un comportement différent à l'égard du chloramphénicol, de l'auréomycine et de la terramycine et de leurs associations par couple [L. Chambon et al. (1)]. Dans un premier cas on isole au début de la maladie une souche (5295) très sensible à l'action bactéricide du chloramphénicol (0,01 % de survivants à la concentration de 15 μg/ml) et résistante à l'action inhibitrice de l'auréomycine et de la terramycine. Après un traitement par le chloramphénicol, l'isolement d'une nouvelle souche permet de constater l'apparition d'une résistance à cet antibiotique et d'une sensibilité à l'auréomycine. Une autre souche (52 492) isolée chez un deuxième malade se montre résistante à l'action bactéricide du chloramphénicol (100 % de survivants à la concentration de 15 μg/ml) et à l'action bactériostatique de l'auréomycine et de la terramycine; les associations chloramphénicol + auréomycine et chloramphénicol + terramycine se montrent nettement synergique *in vitro* (1 % de survivants) mais ne sont pas utilisées pour le traitement du malade. Cette souche, sous l'action du chloramphénicol, se comporte comme la précédente (5 295) : apparition d'une résistance au chloramphénicol et d'une sensibilité à l'auréomycine.

Dans un troisième cas le chloramphénicol présente une nette action bactéricide (0,1 % de survivants à la concentration de 15 μg/ml) sur une souche (53 412) isolée au début de la maladie. Le malade est traité par le chloramphénicol, puis par la terramycine, sans changement de la sensibilité initiale de la souche; par contre, après un traitement par les associations chloramphénicol + auréomycine puis chloramphénicol + terramycine, apparaît une résistance acquise huit fois plus grande pour le chloramphénicol, quatre fois plus grande pour l'auréomycine et seize fois plus grande pour la terramycine.

Afin de déterminer les conditions d'apparition de ces résistances nous avons exposé à des concentrations croissantes de chloramphénicol, d'auréomycine, de terramycine et de leurs associations par couple ces trois souches de bacille de Whitmore. Après 20 transferts en présence d'antibiotiques, ces trois souches se comportent sensiblement de la même façon (2) :

— En présence de chloramphénicol, elles n'acquièrent ni une résistance directe à cet antibiotique (ou seulement une résistance transitoire au cours des premiers transferts) ni une résistance croisée à l'auréomycine et à la terramycine et elles ont tendance à devenir plus sensibles à l'auréomycine.

— L'auréomycine, la terramycine et leur association font apparaître une résistance directe et croisée à ces deux antibiotiques, plus importante

(1) L. Chambon, P. de Lajudie et J. Fournier, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 139.

(2) La technique et l'analyse détaillée des résultats de ces essais ont fait l'objet d'une note en cours de publication.

pour leur association, sans changement de la sensibilité au chloramphénicol.

— Les couples chloramphénicol + auréomycine et chloramphénicol + terramycine augmentent toujours la résistance au chloramphénicol et, dans la majorité des cas, à l'auréomycine et à la terramycine.

Ainsi *in vitro* et *in vivo*, à côté de l'action bactéricide du chloramphénicol et de la synergie ou de l'indifférence des associations chloramphénicol + auréomycine et chloramphénicol + terramycine, le bacille de Whitmore peut devenir résistant au chloramphénicol et sensible à l'auréomycine en présence de chloramphénicol. De tels faits ont déjà été signalés par de nombreux auteurs et notamment par Andrieu et al. à propos du staphylocoque [3].

D'autre part les associations chloramphénicol + auréomycine et chloramphénicol + terramycine peuvent faire apparaître une résistance au chloramphénicol, à l'auréomycine, à la terramycine et à leurs associations. L'existence d'une résistance croisée entre l'auréomycine et la terramycine donne une explication logique du renforcement de la résistance acquise en présence de leur association; mais l'absence de résistance croisée entre le chloramphénicol d'une part, l'auréomycine et la terramycine d'autre part, rend l'apparition d'une résistance à ces trois antibiotiques par association du chloramphénicol aux deux autres d'autant plus inattendue que ces associations sont dans certains cas synergiques *in vitro*.

L'action des associations d'antibiotiques ne doit donc pas seulement être envisagée du point de vue de leur synergie ou de leur antagonisme, mais également du point de vue de la possibilité de l'induction d'une résistance à chacun des composants d'un couple d'antibiotiques et de ce couple lui-même.

MICROBIOLOGIE. — *Isolement de mutants d'*Escherichia coli *streptomycino-résistants dépourvus d'enzymes respiratoires. Action de l'hémine sur la formation de ces enzymes chez le mutant* H_7. Note de M. **Mirko Beljanski**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans certaines conditions de sélection, on obtient des mutants streptomycino-résistants ne manifestant pas d'activité respiratoire. Quelques propriétés de l'un de ces mutants (H_7) sont décrites. L'hémine permet la formation des enzymes dont le mutant H_7 est dépourvu.

Au cours de l'isolement de variants résistants à la streptomycine, à partir d'une souche bactérienne sensible (*E. coli* « Monod »), nous avons obtenu un

(3) G. Andrieu, J. Monnier et J. Quercy, *Rev. immun. et th. Antimicrob.*, 17, 1953, p. 173.

mutant particulier (H_7) se distinguant de la souche originale par sa résistance à la streptomycine et par l'inactivité du système respiratoire. Nous avons alors cherché à préciser des conditions permettant de sélectionner régulièrement de tels mutants à partir de la souche normale. En repiquant en série les bactéries sensibles, en eau peptonée glucosée contenant 2 à 4 μg d'hémine/ml et des doses croissantes de streptomycine (initiale 4 μg et finale 100 à 1000 μg/ml), nous avons pu isoler à quatre reprises successives des souches mutantes du même type que la souche H_7. Nous avons obtenu un mutant analogue dans les mêmes conditions, à partir d'une souche d'*E. coli* K-12. Sur gélose, le mutant H_7 donne, en 24 heures, de très petites colonies à peine visibles dont la taille n'augmente que très faiblement par la suite.

Les tests fermentaires classiques effectués avec la souche normale et avec le mutant H_7 ont donné les mêmes résultats. La fermentation du dulcitol, positive avec la forme normale, n'est positive avec le mutant que si la croissance a lieu en présence d'hémine. Les bactéries H_7 et normales (milieu d'eau peptonée gélosé renfermant 4 μg d'hémine par ml) sont sensibles au phage T_6 et résistantes aux phages T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_7. Ajoutons qu'après 40 repiquages en absence de streptomycine et d'hémine, le mutant H_7 a conservé tous ces caractères distinctifs.

La croissance des bactéries H_7 en eau peptonée glucosée est notablement accélérée par l'addition d'hémine (2 μg/ml), et la culture atteint un maximun plus élevé. L'hémine est, au contraire, sans effet sur la croissance des bactéries normales. Testée en présence de glucose, la respiration des bactéries H_7, cultivées en l'absence d'hémine, est pratiquement nulle ($QO_2 = 3$), celle des bactéries normales est beaucoup plus élevée ($QO_2 = 150$); celle des bactéries H_7 cultivées en présence d'hémine est relativement active ($QO_2 = 35$ à 40).

Ces observations nous ont incité à étudier la déshydrogénation de quelques substrats et l'activité catalasique chez les bactéries H_7 cultivées en eau peptonée glucosée additionnée ou non d'hémine.

Les tableaux I et II résument les résultats d'une série d'expériences qui furent répétées à plusieurs reprises sans variations notables. Parmi les substrats utilisés nous avons choisi pour le tableau I ceux pour lesquels aucune activité déshydrogénasique ne se manifestait chez le mutant H_7 cultivé en l'absence d'hémine.

L'examen de ces tableaux montre que les bactéries normales déshydrogènent les substrats utilisés; les bactéries H_7 ne les déshydrogènent que si la croissance a eu lieu en présence d'hémine. Les essais faits (tableau II) après chauffage et après addition d'hémine aux suspensions et au broyat de bactéries H_7 cultivées sans hémine, montrent clairement que l'apoenzyme de la catalase est synthétisé au cours de la croissance.

Examinées à l'aide d'un microspectroscope à réversion, les bactéries normales présentent des bandes d'absorption de cytochromes à 530 et à 560 mμ (cyt. b_1);

24.

ces bandes ne sont pas visibles chez les bactéries H_7 cultivées en eau peptonée glucosée additionnée d'hémine (milieu agité ou gélosé). Par contre, cultivées en bouillon héminé agité ou gélosé, ces bactéries présentent une faible bande à 560 mμ.

TABLEAU I.

Temps (min) *de décoloration du bleu de méthylène* [substrat M/5, 1 ml; B. M. M./500 0,5 ml; tamp. phos. M/15 pH 7,2, 2 ml; bactéries 0,5 ml (p. sec, 2 mg) 37°].

Substrats.	Bactéries normales.	Bactéries H_7 —	Bactéries H_7 cultivées en présence d'hémine.
Témoins	1 000	> 1 440	1 200
Succinate	60	> 1 440	70
β-alanine	100	> 1 440	100
Acétate	120	> 1 440	100
l-aspartate	120	> 1 440	260
Formiate	10	> 1 440	240
H_2 (pression atmosphérique)	20	> 1 440	40

TABLEAU II.

Catalase [(mm^3 d'O_2 libéré pendant 5 min à 30°); KOH, 0,2 ml; tamp. phos. pH 7,2 0,5, ml; bactéries 0,5 ml (p. sec, 2 mg); H_2O_2 à 1 vol. 0,25 ml; volume total, 2 ml].

	Suspensions non chauffées.	Suspensions chauffées (1 min à 100°).
Bactéries normales cultivées sans hémine	185	4
Mutant H_7 cultivé sans hémine	4	5
» cultivé avec hémine	85	5
» + 20 μg d'hémine (contact 1 h)	6	6
» (broyat) + 20 μg d'hémine (contact 1 min)	135	4

De cet ensemble d'observations, nous pensons pouvoir conclure que le mutant H_7 diffère du type normal par la perte du pouvoir de synthétiser l'hémine. Ce mutant, par sa sensibilité à l'hémine, présente des similitudes avec certaines souches d'*Hémophilus* [1] ainsi qu'avec un mutant de *Staphylococcus aureus* streptomycino-résistant [2]. Outre l'intérêt que pourra présenter éventuellement la recherche de précurseurs de l'hémine, utilisables par ces bactéries, l'étude de ce mutant doit permettre de déterminer quels sont, chez *E. coli*, les systèmes enzymatiques dont la synthèse et l'activité sont liées directement ou indirectement à la présence du groupement héminique.

Notons que la réapparition de la succino-déshydrogénase chez les bactéries H_7 cultivées en eau peptonée glucosée additionnée d'hémine, contraste avec la

(1) A. et M. LWOFF, *Ann. Inst. Past.*, 59, 1937, p. 130.

(2) J. JENSEN et E. THOFERN, *Zeit. f. Naturlor Bd.* 8*b*, *Heft* 10, 1953, p. 600.

non réapparition dans les mêmes conditions, de la bande du cytochrome b_1. Ceci semble contredire l'identification proposée par certains auteurs entre ces deux éléments du système respiratoire [3] [4]. Au contraire, l'étude de l'action très marquée de l'hémine sur la formation de l'hydrogénase pourrait apporter une confirmation expérimentale à l'hypothèse [5] [6] que cet enzyme possède un groupement héminique.

IMMUNOCHIMIE. — *Comment essayer de reconnaître ou d'éviter le phénomène de Liesegang en immunochimie.* Note de M. **Jean Salvinien** et de Mme **Marie Kaminski**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Le phénomène de Liesegang est trop capricieux pour que nous nous hasardions à prévoir la nature des systèmes immunochimiques favorables à son apparition [1]. Il est parfois sensible à des causes minimes telles que celles qui résultent de la présence de traces d'impuretés dans le gel.

Mais lorsqu'un système en expérience donne naissance à un précipité périodique, on peut obtenir des strates aussi bien par les montages de simple diffusion que par ceux de double diffusion.

Pour étudier le phénomène de Liesegang on utilise généralement un montage de simple diffusion car ses conditions aux limites, moyennant quelques précautions, sont simples et bien définies, et il permet d'obtenir un grand nombre de strates. Celles-ci se reconnaissent alors facilement aux caractères suivants :

1° On peut augmenter leur nombre à volonté en élargissant le champ de la diffusion du réactif externe.

2° Elles forment des séries fixes et caractéristiques. En effet :

a. Tandis que le front de précipitation avance dans un tube suivant la loi approximative $x = K\sqrt{t}$, les strates sont immobiles. Quand elles sont dissoutes par un excès du réactif externe, elles disparaissent sur place, l'une après l'autre, à partir de l'origine de la diffusion.

b. Les strates d'une même figure de diffusion ont toutes le même aspect, la même structure, des intensités voisines. En outre, elles peuvent être englobées dans des formules mathématiques simples qui relient, soit leurs abscisses, soit leurs temps successifs de formation [2]. Elles forment bien une série au sens donné à ce terme en optique.

---

(3) S. J. Bach et coll., *Bioch. J.*, 40, 1946, p. 229.
(4) A. M. Pappenheimer et E. D. Hendee, *J. biol. Chem.*, 171, 1947, p. 701.
(5) H. D. Hoberman et D. Rittenberg, *J. biol. Chem.*, 147, 1943, p. 211.
(6) L. A. Hyndman et coll., *J. Bact.*, 65, 1953, p. 522.

(1) J. Salvinien et Marie Kaminski, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 257.
(2) J. Salvinien, *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 340.

Il est plus difficile d'identifier le phénomène de Liesegang dans le cas d'une diffusion double car les strates sont en nombre trop limité (parfois deux) pour permettre de reconnaître une série. En outre, leur immobilité n'est plus un caractère distinctif suffisant puisqu'on peut observer des fronts fixes correspondant à des régimes permanents de diffusion. Il reste heureusement la possibilité de faire varier à volonté le nombre n de strates en modifiant la distance des sources de réactifs et le rapport des concentrations à l'origine de l'antigène et de l'anticorps. Si de telles modifications n'agissent pas sur n, l'anomalie n'est pas due à une précipitation périodique.

La rareté du phénomène de Liesegang dans l'analyse immunochimique par diffusion doit être attribuée en grande partie à la faiblesse du coefficient de diffusion des globulines γ. Dans la diffusion simple, les discontinuités de précipitation ne peuvent s'amorcer que si l'appauvrissement en anticorps au voisinage immédiat du front est suffisant ([2]). Or, cet appauvrissement est d'autant moins marqué que le coefficient de diffusion de l'anticorps est plus faible. En utilisant un rapport C_0/C'_0 des concentrations aussi élevé que possible, on a des chances sérieuses d'éviter le phénomène parasite qui pourrait éventuellement se produire.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Pouvoir pathogène de quelques espèces de* Geotrichum. Note de MM. **René Morquer, Charles Lombard** et **Maurice Berthelon**, transmise par M. Gaston Ramon.

Les auteurs ont isolé aseptiquement d'une adénite porcine à nodules caséeux (exempte de germes bactériens), des arthrospores de *Geotrichum* à l'exclusion d'autres champignons. L'étude symptomatologique chez l'Homme et les animaux, décèle des adénopathies et lésions diverses. L'inoculation de *G. candidum* et de *G. versiforme*, suivant des techniques variées, détermine des adénites aiguës.

L'Inspection Vétérinaire des abattoirs d'Oran signalait, depuis 1944, des adénites caséeuses du Porc, sans y découvrir aucun germe pathogène d'origine bactérienne.

Caractères anatomopathologiques. — Les nodules caséeux sertis d'une coque fibreuse, varient de la dimension d'une tête d'épingle à celle d'un pois. Le caséum énucléé ne se montre pas adhérent.

L'absence de localisation cervicale et de structure fibro-lardacée des ganglions atteints, fait exclure *Corynebacterium Magnussoni*; l'adénite n'appartient pas au type caséo-calcaire causé par le bacille de Koch. Aucune membrane hydatique ne rappelle l'échinococcose. Nous n'avons observé ni lymphangite, ni lésion de la rate.

Examen mycologique. — En l'absence de *Cryptococcus granulomatogenes*, de *Rhizopus equinus* et de *Lichtheimia corymbifera*, nous avons

isolé, à plusieurs reprises, (dans des conditions d'asepsie rigoureuse) des souches de *Geotrichum candidum* Link caractérisées par leurs colonies radiées, velouté grisâtre, de consistance membraneuse, difficilement détachables, formant sur gélose de Sabouraud des arthrospores oïdiformes de 3-6, 3-4 μ sans blastospores, ni cellules bourgeonnantes, dépourvues de pouvoir fermentaire. Cet organisme cosmopolite sur terre, lait, os, papier et dans les cavités naturelles de l'organisme animal, peut-il devenir pathogène ?

D'autres espèces fongiques passent ainsi de l'état saprophytique à l'état parasitaire. L'un de nous a isolé notamment des souches de *Fusarium lateritium* Nees (parasite de *Phyloxera vitifolii* au stage gallicole) et d'*Aspergillus fumigatus* Fresenius (pathogène pour l'Homme et pour plusieurs oiseaux, notamment les Perruches); or, ces espèces fongiques sont habituellement saprophytes dans la nature. Seules, des études symptomatologiques, sérologiques et des infestations expérimentales concordantes, pouvaient démontrer le caractère pathogène de certaines souches de *Geotrichum.*

1. *Symptomatologie.* — Nous mentionnerons principalement :

1° les lésions buccales, recouvertes d'un mucilage adhérent;

2° les amygdalites non caséeuses de l'Homme;

3° la gastrectasie et les rectocolites ulcéreuses qui tendent à faire admettre les aptitudes pathogènes de *G. candidum* et de *G. matalense* (Cast.) Cif., mais d'une agressivité limitée (Ciferri, Colonnello, de Almeida et Lacaz), catalysant des affections bactériennes chroniques;

4° mais ce sont les *lésions de l'appareil respiratoire*, accompagnées d'adénite, dont l'étiologie semble la mieux établie : bronchectasie, bronchites chroniques, géotrichose pulmonaire (avec expectoration gélatineuse blanche (Smith D. T.) génératrice d'*infiltrations pulmonaires* rendues visibles par les pommelures de l'image radiographique.

Au Brésil, de Almeida et Lacaz (1940) ont identifié (en accord avec Dodge) douze espèces de *Geotrichum* dans les expectorations de malades atteints d'affections pulmonaires. Cinq seulement des espèces, appartenant à ce genre, paraissent être pathogènes de l'Homme : *G. Muisa* (Mattlet) Dodge (1935); *G. versiforme* M. Moore (1934); *G. virulens* Almeida et Lacaz (1940); *G. caoi* Basgal (1913); *G. pararugosum* de Almeida et Lacaz (1940).

2. *Diagnostic.* — *a.* L'absence de bacille de Koch dans les pneumomycoses collectives à *Geotrichum* (de Almeida, Thjötta, Kundstadter); *b.* la réaction positive des organismes atteints aux seuls filtrats dilués des cultures du même champignon; *c.* la possibilité d'en extraire chimiquement des antigènes purifiés (polysaccharides et protéides), démontrent

l'existence de réactions spécifiques. La découverte de germes de *Geotrichum* dans la circulation sanguine de l'Homme indique la voie de propagation du microorganisme pathogène.

3. *Essais d'infestation expérimentale.* — Nous avons fait ingérer, puis inoculé méthodiquement des suspensions des cultures de *G. candidum* (provenant d'adénite porcine) aux espèces animales suivantes : cobayes, souris blanches, porcelets d'un à deux mois. L'ingestion est restée sans effet; les inoculations dans un ganglion inguinal et les injections sous-cutanées ont provoqué une adénite aiguë non caséeuse. Nous avons fait varier les protocoles d'expérience de 1950 à 1953.

L'élevage du porc oranais se poursuit, notamment dans la « Macta », plaine marécageuse entourée de plantes vulnérantes de la flore méditerranéenne (Lyciets, Calycotome épineux, etc.) dont les épines pouvaient servir de vecteurs à des germes pathogènes. Cette observation nous a suggéré le thème de nouvelles tentatives de contamination par scarification. Les expériences de sensibilisation de l'hôte éventuel par voie cutanée ont abouti à un résultat négatif.

A partir de *G. versiforme* (parasite du poumon de l'Homme), nous avons inoculé au porcelet des suspensions de germes : 1° par voie intratrachéale; 2° par instillation nasale, sans déterminer de mycose. L'inoculation laryngée a provoqué des signes de bronchopneumonie, par obstruction partielle des voies respiratoires, sans causer d'infection durable du poumon.

L'inclusion péritonéale de cultures dans des tuteurs de *Physalix*, des inoculations répétées dans les testicules de cobaye, n'ont pu réussir à exalter la virulence des *Geotrichum* pour le Porc.

Il existe donc des adénites caséeuses à *Geotrichum candidum* chez le Porc, des infiltrations pulmonaires et des hypertrophies ganglionnaires imputables à *G. candidum* et *G. versiforme* chez l'Homme, mais l'exaltation de la virulence et les conditions de l'infestation qui provoquent l'adénite caséeuse chez le Porc sont soumises à des conditions complexes où interviennent peut-être des actions synergiques de germes associés.

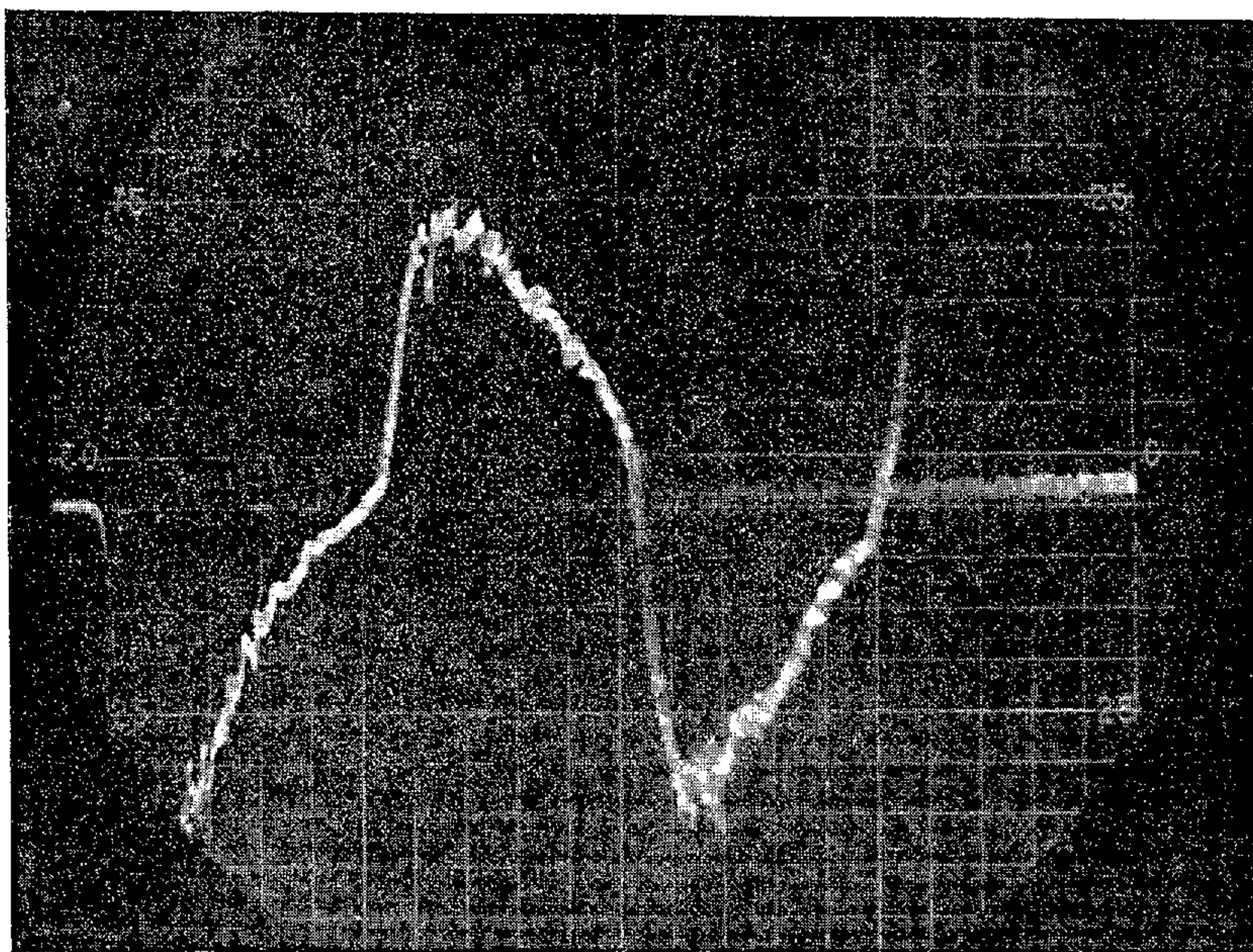
PHYSIQUE MÉDICALE. — *Dispositif permettant d'obtenir, par déplacement d'un faisceau d'ions, les courbes d'inspiration et d'expiration (pneumotachographe ionique).* Note de MM. **Marcel Pauthenier, Jean Girard** et **Lucien Demon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le but de cet appareil est d'enregistrer, en fonction du temps, les courbes du débit et du volume d'air inspiré et expiré. Son temps de réponse très faible permet de mettre en évidence des anomalies respiratoires qui n'appa-

raissent pas avec les spiromètres classiques. D'autre part, la perte de charge étant très faible, l'effort demandé au patient est négligeable.

Cet appareil est une application de l'anémomètre ionique que nous avons décrit ici, en 1944 [1].

Rappelons-en brièvement le principe. Un faisceau d'ions est obtenu à partir d'une pointe portée à un haut potentiel négatif par rapport à une fente qui le délimite. Après traversée de la fente, le faisceau est constamment guidé par un champ maintenu uniforme par des conducteurs parallèles échelonnés sur des parois isolantes; il tombe finalement sur deux petites plaques réceptrices. En l'absence de courant gazeux, ces deux plaques reçoivent le même débit d'ions. Dès qu'un courant gazeux traverse l'appareil, le faisceau est dévié, et la différence de potentiel qui en résulte, dans le montage, entre les deux petites plaques est rigoureusement proportionnelle à la vitesse du courant gazeux tant qu'elle reste inférieure à quelques mètres par seconde. Cette différence de potentiel est traduite par le déplacement du spot d'un oscillographe.



Enregistrement d'une période respiratoire pris à Nancy par le Professeur Kellersohn.

Afin d'adapter l'anémomètre ionique à la mesure des caractéristiques de la respiration, on ne fait passer dans l'anémomètre qu'une fraction du volume respiré. A cet effet, l'anémomètre est réuni par deux tubulures souples à deux prises situées de part et d'autre du col d'un venturi.

[1] *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 929 et 990.

L'une des ouvertures du venturi est appliquée sur le visage du patient au moyen d'un masque; l'autre ouverture débouche à l'air libre. La très légère perte de charge au col du venturi provoque dans la branche de l'anémomètre une circulation d'air à débit faible, mais suffisant pour provoquer le déplacement du faisceau ionique.

Le diamètre des tubulures doit être supérieur à 10 mm, afin de transmettre sans amortissement excessif les fréquences de 10 Hz correspondant aux anomalies respiratoires que l'on se propose de déceler. Le volume d'air contenu dans les tubulures constitue par ailleurs un tampon à l'humidité relative pratiquement constante au cours de quelques cycles respiratoires; les différences observées dans le cas de circulation d'air sec et d'air saturé d'eau disparaissent.

Le pneumotachographe peut également donner le volume d'air inspiré ou expiré en fonction du temps. En effet, grâce à la propriété de l'appareil d'avoir un régime linéaire, il suffit d'emmagasiner les charges électriques recueillies par les plaques de l'anémomètre dans deux condensateurs égaux. La différence de potentiel entre les deux plaques réceptrices est, à chaque instant, proportionnelle au volume d'air qui a circulé dans l'appareil.

Grâce à cette intégration, on peut comparer les courbes données par le pneumotachographe avec celles que donnent les spiromètres, et mettre ainsi en évidence que l'inertie de ces derniers ne peut restituer la fonction respiratoire.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

A MM. **Louis Fage**, **Roger Heim** et **Jacques Tréfouël** précédemment désignés pour faire partie, avec voix délibérative, de l'Assemblée générale que l'**Union internationale des sciences biologiques** doit tenir à Rome, du 12 au 15 avril 1955, sont adjoints :

Pour la Biométrie : MM. Charles Boquet, Maxime Lamotte, Georges Teissier ;

pour la Biologie cellulaire : MM. Jacques Benoit, André Thomas, Jean Verne ;

pour la Botanique : MM. Louis Blaringhem, Philibert Guinier, Membres de l'Académie; Louis Emberger, Correspondant ; Pierre Chouard ;

pour l'Embryologie : MM. René Souèges, Membre de l'Académie ; Marcel Avel, Étienne Wolff ;

pour l'Entomologie : MM. Pierre-Paul Grassé, Membre de l'Académie, Lucien Chopard, René Jeannel ;

pour la Génétique : MM. Boris Ephrussi, Georges Rizet, Marc Simonet ;

pour la Limnologie : MM. Pierre Bourrelly, Auguste Dorier ;

pour la Microbiologie : MM. André-Romain Prévot, Jacques Senez ;

pour la Zoologie : Mlle Germaine Cousin, M. Pierre Drach.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 22 novembre 1954.)

Note présentée le même jour, de M[lle] *Yvonne Joyeux* et M[me] *Madeleine Croson*, Etude d'une lactico-déshydrogénase d'une souche de *B. Anitratum* (N. W.) :

Page 1440, 3[e] ligne, *au lieu de* non réversible par addition de D.N.P...., *lire* non réversible par addition de D. P. N.....

Page 1440, 15[e] ligne, *au lieu de* qui nécessite la présence de D. N. P...., *lire* qui nécessite la présence de D. P. N.....



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JANVIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture du décret dont le texte suit :

DÉCRET.

Portant modification de l'appellation des divisions et sections de l'Académie des Sciences.

Le Président du Conseil des Ministres,

Sur le rapport du Ministre de l'Éducation nationale et du Ministre des Finances, des Affaires économiques et du Plan,

Vu l'ordonnance royale du 21 mars 1816 (art. 14 et 15);

Vu la loi du 17 août 1948 tendant au redressement économique et financier;

Vu le décret du 5 janvier 1955 relatif à l'exercice des attributions du président du conseil des ministres pendant l'absence de M. Pierre MENDÈS-FRANCE;

Le Conseil d'État entendu ;

Le Conseil des Ministres entendu,

Décrète :

ART. 1er. — Les appellations des divisions et de diverses sections de l'Académie des sciences sont modifiées ainsi qu'il suit :

Appellations anciennes.	*Appellations nouvelles.*
Division des sciences mathématiques.	Division des sciences mathématiques et physiques.
Division des sciences physiques.	Division des sciences chimiques et naturelles.
Section de physique générale.	Section de physique.
Section de minéralogie.	Section de géologie.
Section d'anatomie et zoologie.	Section de zoologie.

ART. 2. — L'ordre des sections de l'Académie des sciences est modifié ainsi qu'il suit :

Ordre ancien.	*Ordre nouveau.*
....	....
Botanique.	Botanique.
Économie rurale.	Zoologie.
Zoologie.	Économie rurale.

ART. 3. — Le Ministre de l'Éducation nationale et le Ministre des Finances, des Affaires économiques et du Plan sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 12 janvier 1955.

EDGAR FAURE.

Par le Ministre des Finances, des Affaires économiques et du Plan, pour le Président du Conseil des Ministres et par délégation :

Le Ministre de l'Éducation nationale,
JEAN BERTHOIN.

Le Ministre des Finances,
des Affaires économiques et du Plan,
EDGAR FAURE.

M. R. COMBES signale à l'Académie la présence de M. **KENNETH VIVIAN THIMANN**, membre de l'Académie nationale des sciences de Washington, Professeur à l'Université Harvard et Professeur d'échange à la Faculté des sciences de Paris. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Le théorème de Cauchy-Goursat.*

Note de M. **ARNAUD DENJOY.**

Démonstration du théorème dans le cas paraissant le plus général. La fonction est définie sur un ensemble fermé et possède spécialement à cet ensemble en chaque point une dérivée finie. Toute région du complémentaire a sa frontière composée de courbes de Jordan rectifiables, complétées par leur ensemble d'accumulation. La somme des longueurs des courbes est finie.

Dans le plan U_2 de la variable complexe z, soit r une région (ouvert uniconnexe). ψ sa frontière, $\bar{r} = r + \psi$ sa fermeture ($\underline{e}$ sera l'intérieur de l'ensemble e), $U_2 - \bar{r}$ son extérieur. Nous *normalisons* r et ψ en ajoutant à r l'ensemble ψ' des points de ψ qui ne sont pas frontières pour l'extérieur de r ; $\rho = r + \psi'$ est une *région* ; $\varphi = \psi - \psi'$ est la *frontière de* $\bar{r}$ (et de $U_2 - \bar{r}$) ; $\rho = \bar{r} - \varphi$ est l'*intérieur* de $\bar{r}$; d'après $r \subset \rho \subset \bar{r}$, $\bar{\rho} = \bar{r}$, et $\varphi = \bar{\rho} - \rho$ est la *frontière de* ρ.

L'extérieur de r et celui de ρ sont identiques. Cet ensemble ouvert se partage en régions majeures disjointes r_p $(1 \leqq p)$ toutes normales ; leurs frontières K_p étant dans φ sont frontières à ρ, extérieur à chaque r_p ; K_p est donc un continu (biconnexité du plan).

Supposons [condition désignée ailleurs par (D *bis*)] que, pour tout $\varepsilon > 0$, des continus disjoints, inclus dans φ et de diamètre supérieur à ε sont toujours en nombre fini (sera-t-il borné ?). Alors les K_p *sont des courbes de Jordan*.

Si on parcourt chaque K_p dans le sens négatif par rapport à ρ, les régions positives K_p^+ des K_p sont disjointes. φ est $\overline{\Sigma K_p}$, contenant l'ensemble d'acculation θ des K_p s'ils sont en infinité : θ peut être homéomorphe à n'importe quel ensemble fermé ne divisant pas le plan. Deux K_n, K_p ont au plus un point commun, « point double » de φ. Ces points doubles sont dénombrables. Une chaine de K_{p_i} $(i = 1, 2, \ldots)$ dont chacun est joint au suivant n'est pas périodique. Ces chaines se groupent entres elles et forment des continus (cycliques) disjoints. Chaque $\theta . K_p$ peut exister, être un point ou un continu.

Soit S un ensemble fermé (borné), dense ou non dense, connexe ou non, mais dont chaque région majeure du complémentaire $U_2 - S$ a été normalisée en ρ_i, la frontière φ_i de ρ_i vérifiant (D *bis*); φ_i est formée de contours $K_{i,p} (p \geq 1)$ (et de leur ensemble d'accumulation θ_i s'ils sont en infinité). Nous posons

$$K_i = \sum_p K_{i,p} \quad (\text{donc } \varphi_i = \overline{K_i} = K_i + \theta_i) \qquad \text{et} \qquad K = \Sigma K_i;$$

$K_{i,p}$ est parcouru dans le sens négatif par rapport à ρ_i; ρ_0 désignera la région infinie.

L'ensemble $\varkappa_i$ des points doubles de φ_i et l'ensemble $\varkappa = \Sigma\varkappa_i$ sont dénombrables.

Énumérons les $K_{i,p}$ en une suite unique k_n. Supposons $k_n = K_{i,r}$ et $k_p = K_{j,s}$ joints, avec $i \neq j$. Notons $e_{n,p} = k_n . k_p$. Si $k_p - e_{n,p}$ est dans k_n^- comme φ_i, $e_{n,p}$ ne contient pas deux points, sinon l'un des deux arcs de k_n joignant ces points ne serait pas dans φ_i; k_n ne serait pas un $K_{i,p}$. Donc $e_{n,p}$ est un point ζ; k_p est frontière de ρ_i, disjointe de ρ_i, et qui est dans une région k_r^+ de $U_2 - \varphi_i$, avec $k_r = K_{i,t}$; k_r passe en ζ; ζ est dans $\varkappa_i$.

Si $k_p - e_{n,p} \subset k_n^+$ et $k_n - e_{n,p} \subset k_p^+$, l'ensemble fermé $e_{n,p}$ n'est pas nécessairement dénombrable ni totalement discontinu. Ses points de première espèce ζ' séparent sur k_n et k_p des couples d'arcs dont la réunion forme des courbes simples. Les régions positives de celles-ci constituent $k_n^+ . k_p^+$. Si un $k_r = K_{h,t}$ avec $h \neq i$, $h \neq j$, est joint à $e_{n,p}$, c'est par un des points ζ'. Ce sont les « points triples » de K. Ils sont dénombrables. $\varkappa'$ désignera ci-après leur ensemble.

Les conditions précédentes sont topologiques. En voici de métriques.

Nous supposons chacune des courbes $K_{i,p}$ *rectifiable, et si* $\lambda_{i,p}$ *est sa longueur,* $\sum_{i,p} \lambda_{i,p} = \lambda$ *est supposé fini*. Nous posons $\lambda_i = \sum_p \lambda_{i,p}$; $\lambda = \Sigma \lambda_i$. La condition (D *bis*) est vérifiée elle-même.

Soit $f(z)$ *une fonction continue sur* S (donc possédant un maximum fini M sur S), *douée en tout point* z *de* S *d'une dérivée* FINIE *spéciale à* S. Posons $I = \int_K f(z)\,dz = \Sigma \int_{K_{i,p}}$.

I. Avec nos hypothèses, *le raisonnement de Goursat* convenablement précisé *démontre l'identité de Cauchy* : $I = 0$.

Avec Goursat nous englobons K dans un carré γ_0 (fermé) de côtés parallèles aux axes et de longueur l_0; $\varepsilon > 0$ étant donné, nous divisons γ_0 en quatre carrés (fermés) égaux γ_1^m $(1 \leq m \leq 4)$, puis chacun de ceux-ci en quatre carrés (toujours fermés) γ_2^j, etc., en nous arrêtant de décomposer un carré γ_n^h (de côté $l_n = l_0 2^{-n}$) soit quand S n'a aucun point *intérieur* à γ_n^h, soit quand il existe [*condition* (ε)] deux nombres a_n^h, b_n^h, indépendants de z variant sur S. γ_n^h et tels que

$$f(z) = a_n^h + b_n^h z + \delta\varepsilon\, l_n, \qquad \text{avec} \quad |\delta| < 1.$$

S'il existait des carrés γ_n^h pour tout rang n, il y aurait un point ζ commun à une infinité de carrés emboîtés. Or, z étant sur $S.\gamma_n^h$, avec $a_n^h = f(\zeta) - \zeta f'(\zeta)$, $b_n^h = f'(\zeta)$, la condition $|\delta| < 1$ est vérifiée pour n assez grand.

Les carrés γ_n^h contenant à leur intérieur des points de S et vérifiant la condition (ε) forment donc un système fini. Soit γ l'un d'eux. Pour tout contour c (simple ou multiple) situé sur S. γ et de longueur finie μ,

$$\left|\int_c f(z)\,dz\right| < \varepsilon M l_n \mu.$$

Supposant donné l_0 supérieur de $d > 0$ aux segments $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$ contenant les projections de K_0 sur Ox et Oy, il convient de choisir les coordonnées extrêmes de γ_0.

Dans U_2 soit k une courbe rectifiable de longueur l, s son arc. L'ensemble des s pour lesquels il n'existe pas de tangente est de mesure nulle. Les x corrélatifs forment un ensemble e_1 de longueur nulle. Aux points où la tangente est parallèle à Oy, $x'_s = 0$; donc l'ensemble e_2 des valeurs correspondantes de x est de longueur o. Soit e_3^p l'ensemble des points ξ de Ox étrangers à $e_1 + e_2$ et en chacun desquels la droite $x = \xi$ coupe k en p points au moins. En chacun de ces derniers, la tangente à k existe et est inclinée sur Ox. Il y a donc une bande $\xi - \theta < x + \xi < \theta$ (θ positif dépendant de ξ) traversée par p arcs de k. Donc la longueur de e_3^p est inférieure à l/p. L'ensemble e_3, disjoint $e_1 + e_2$, et tel que pour tout ξ de e_3 la droite $x = \xi$ coupe k en une infinité de points, est de longueur nulle. L'ensemble $e(k) = e_1 + e_2 + e_3$ a la longueur o. Pour tout point ξ étranger à $e(k)$, la droite $x = \xi$ coupe k en un nombre fini de points en chacun desquels k possède une tangente inclinée sur Ox.

Considérons la famille dénombrable des courbes $k_n = K_{i,p}$; k_n est rectifiable, de longueur h_n, et $\Sigma h_n = \lambda < \infty$. L'ensemble e' des ξ tels que la droite $x = \xi$ rencontre une infinité de k_n a la longueur o, e' étant compris dans la projection sur Ox de $\sum_{n>p} k_n$ quel que soit p : $e = e' + \Sigma e(k_n)$, auquel on peut ajouter les projections sur Ox des ensembles $\varkappa$ et $\varkappa'$, a la longueur o. Imprimons à e toutes les translations $m l_0 2^{-n}$ (m et n entiers, $n > 0$). L'ensemble total E a la longueur o. Sur l'intervalle ($\alpha - d$, α) soit a un point étranger à E. Nous donnons à γ_0 les abscisses extrêmes a, $a + l_0$. Nous choisissons de façon analogue les ordonnées extrêmes de γ_0. Dès lors, le contour g de tout γ rencontre un nombre fini de courbes $K_{i,p}$, chacune en un nombre fini de points, et en chacun de ceux-ci la courbe, possédant une tangente inclinée sur le côté de g, traverse celui-ci. Soit $\sigma(\gamma) = S.g$; $\sigma(\gamma)$ ne renferme qu'un nombre fini de points de K.

Les points de g étrangers à $\sigma(\gamma)$ s'il en existe, sont dans des régions ρ_i. Ils forment sur g des intervalles dont les extrémités appartiennent chacune à un $K_{i,p}$. Ils séparent sur g des segments (ou points isolés, étrangers à $\varkappa$, donc communs à deux contours $K_{i,p}$, $K_{j,q}$, avec $i \neq j$, ces contours, tangents entre eux, traversant g). L'intérieur de chacun de ces segments est disjoint de K.

Si S ne renferme pas la totalité de γ, soit $s = s(\gamma) = S.\gamma$; $U_2 - s$ est formé de régions ω_p dont les frontières donnent en tout un système de contours $c_r(\gamma)$.

Une région ω_0 contient tout l'extérieur de γ. Le reste de ω_0 et les autres régions ω_h forment $\Sigma\gamma.\rho_n$.

1° Si ρ_m est dans γ, ρ_m est une région ω_q et K_m est aussi dans γ, puisque tout $K_{m,j}$ est disjoint de g s'il ne le traversé pas. Les $K_{m,j}$ sont des $c_r(\gamma)$.

2° Si $\rho_i.\gamma$ existe sans s'identifier à ρ_i, $\rho_i.\gamma$ est dans ω_0. Les contours $c_r(\gamma)$ constituants de la frontière de ω_0 renferment $\sigma(\gamma)$ et sont : d'une part les $K_{i,r}$ totalement intérieurs à γ, d'autre part les arcs $K_{i,p}.\gamma$ des $K_{i,p}$ coupant g et complétés par les segments composant $\sigma(\gamma)$ (et parcourus dans le sens positif par rapport à γ).

Posons $k(\gamma)=K.\gamma$ et $c(\gamma)=\sum_r c_r(\gamma)$; $c(\gamma)=k(\gamma)+\sigma(\gamma)$. L'ensemble *fini* $k(\gamma).\sigma(\gamma)=K.g$ figurant deux fois dans $c(\gamma)$ est négligeable pour l'intégration. Posons

$$I(\gamma)=\int_{k(\gamma)} f(z)\,dz;\qquad U(\gamma)=\int_{\sigma(\gamma)},\qquad J(\gamma)=\int_{c(\gamma)}=I(\gamma)+U(\gamma);$$
$$J=\Sigma J(\gamma),\qquad U=\Sigma U(\gamma);\qquad I=\int_K=\Sigma I(\gamma)=J-U.$$

Sur le segment majeur t commun à γ et à un carré contigu γ', t étant sur les côtés h de γ et h' de γ' (si $h\leqq h'$, $t=h$), $\sigma(\gamma)$ et $\sigma(\gamma')$ sont identiques, mais parcourus en sens inverses. Donc $U=0$ et $I=J$. Soit $\mu_r(\gamma)$ la longueur de $c_r(\gamma)$, $\mu(\gamma)=\Sigma\mu_r(\gamma)$ celle de $c(\gamma)$, $\lambda(\gamma)$ celle de $k(\gamma)$; celle de $\sigma(\gamma)$ est inférieure à $4l_n$; $\mu(\gamma)<\lambda(\gamma)+4l_n$ et $\lambda=\Sigma\lambda(\gamma)$, $l_n\leqq l_0$, $\Sigma l_n^2\leqq l_0^2$.

Donc $|J(\gamma)|<M\varepsilon l_n[\lambda(\gamma)+4l_n]$ et $|J|<M\varepsilon(l_0\lambda+4l_0^2)$. En conclusion $I=0$.

M. le **Président** dépose sur le Bureau le volume 12, deuxième série des *Œuvres d'Euler*, publiées par la Société helvétique des Sciences naturelles.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau le fascicule édité par l'Association amicale des anciens Élèves de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris où sont insérées les allocutions prononcées à la Sorbonne, le 21 octobre 1954 au cours de la cérémonie de remise à M. et à Mme **Frédéric Joliot-Curie** de la Médaille d'or Lavoisier, à l'occasion du *Vingtième anniversaire de la Radioactivité artificielle*.

M. **Frederick Stratton** fait hommage d'un fascicule intitulé : *Henri-Alexandre Deslandres* 1853-1948.

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Caquot** est désigné pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu, à Bruxelles, les 7 et 8 mai prochain, sur l'initiative du Comité

national de mécanique théorique et appliquée de Belgique, à l'occasion du Centenaire de la naissance de *Jules Boulvin*, qui fût Correspondant de l'Académie pour la Section de mécanique.

ÉLECTIONS.

Sont désignés pour faire partie de la Commission qui, sous la présidence de M. le **Président** de l'Académie, dressera une liste de présentation pour chacune des deux premières des places d'Associés étrangers nouvellement créées : MM. **Albert Caquot**, **Arnaud Denjoy**, **André Danjon**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; MM. **Maurice Caullery**, **Charles Mauguin**, **André Mayer**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Bau und Entstehung der Alpen von Leopold Kober.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains problèmes mixtes.*

Note (*) de M. **Jacques Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Sur un espace de Riemann X (indéfiniment différentiable, orienté, dénombrable à l'infini) on donne une famille d'opérateurs différentiels $\Lambda(t)$, $t \geqq 0$ ($t =$ temps), à coefficients variables, d'ordre quelconque, de « domaine » dépendant de t, elliptiques dans un sens précisé (hypothèse (2)). On résout pour l'opérateur $\partial/\partial t + \Lambda(t)$ une large classe de problèmes aux limites de type mixte (au sens de M. Hadamard).

1. *Problème mixte.* — Sur X on considère les espaces suivants : $\mathcal{D}(X) =$ formes différentielles indéfiniment différentiables à support compact, muni de la topologie habituelle (¹); $\mathcal{D}'(X)$, dual de $\mathcal{D}(X)$, courants sur X(¹); $L^2(X) =$ courants de carré sommable sur X; V = *espace de Hilbert séparable*, avec $\mathcal{D}(X) \subset V \subset L^2(X)$ (²), $\mathcal{D}(X)$ étant dense ou non dans V.

Pour chaque $t \geqq 0$, on donne une forme sesquilinéaire continue sur $V \times V$: $u, v \rightarrow B(t; u, v)$ (³); pour u fixé dans V, la forme semi-linéaire : $\varphi \rightarrow B(t; u, \overset{-1}{\star}\varphi)$,

(*) Séance du 17 janvier 1955.

(¹) *Cf.* Schwartz, *Théorie des distributions*, 1 et 2, Paris, Hermann, 1950-1951 ; de Rham Kodaira, *Harmonic integrals*, Princeton, 1951.

(²) $E \subset F$ signifie que E est contenu dans F avec une topologie plus fine.

(³) i. e. linéaire en u, semi linéaire en v.

$\varphi \in \mathcal{D}(X)$ (notations de de Rham), est continue sur $\mathcal{D}(X)$, donc définie par un courant $A(t)u$ avec $B(t; u, \overset{-1}{\star}\varphi) = \int_X A(t)u_\wedge \bar{\varphi}$, ce qui définit l'opérateur (différentiel dans les applications) $A(t)$, application linéaire continue de V dans $\mathcal{D}'(X)$. On désigne par $N(t)$ l'espace des $u \in V$, tels que $A(t)u \in L^2(X)$, et que $(A(t)u, v)_{L^2(X)} = B(t; u, v)$ pour tout $v \in V$ (4). On munit $N(t)$ de la norme dont le carré est donné par $\|u\|^2_{N(t)} = \|u\|^2_V + \|A(t)u\|^2_{L^2(X)}$; $N(t)$ est alors un espace de Hilbert. On fait sur $B(t; u, v)$ les hypothèses suivantes :

(1) la fonction $t \to B(t; u, v)$ est pour tout u, v dans V, une fonction une fois continûment dérivable de $t \geqq 0$;

(2) pour tout $b > 0$, il existe des constantes $A(b)$ et $a(b) > 0$, telles que pour tout u dans V, et $0 \leqq t \leqq b$, on ait

$$B(t; u, u) + \overline{B(t; u, u)} + A(b)\|u\|^2_{L^2(X)} \geqq a(b)\|u\|^2_V.$$

Problème M. — Trouver une fonction $t \to U(t)$, absolument continue de $t \geqq 0$ dans V, de dérivée U' localement de carré sommable en t à valeurs dans V, telle que

(3) $U'(t) + A(t)U(t) = F(t)$, pour presque tout $t \geqq 0$, où $t \to F(t)$ est une fonction donnée une fois continûment dérivable de $t \geqq 0$ dans $L^2(X)$, avec *les conditions aux limites :*

(4) $U(t) - H(t) \in N(t)$ pour presque tout $t > 0$, où $t \to H(t)$ est deux fois continûment dérivable de $t \geqq 0$ dans V, telle que $t \to A(t)H(t)$ soit une fois continûment dérivable de $t \geqq 0$ dans $L^2(X)$ et avec *la condition initiale :*

(5) $U(t) \to U_0$ dans V lorsque $t \to 0$, U_0 étant donné tel que $U_0 - H(0)$ soit dans $N(0)$.

Ce problème est un problème mixte. On montre le

THÉORÈME. — *Sous les hypothèses* (1) *et* (2), *le problème* M *admet une solution unique.*

En outre : *a*. cette solution dépend continûment des données (5); *b*. elle est stable lorsque $A(t)$, H, U_0 varient (5); *c*. le théorème s'étend au cas de systèmes d'opérateurs.

Ce théorème généralise un théorème de Visik (6). C'est une variante des résultats de Kato (7) et Yosida (8) : ces deux auteurs considèrent des fonctions à valeurs dans des espaces de Banach non hilbertiens [par exemple $L^1(X)$] alors que notre méthode utilise essentiellement le fait que les espaces

(4) De façon générale, si E est un espace de Hilbert et si x et $y \in E$, le produit scalaire de x et y est noté $(x, y)_E$ et la norme de x dans E est notée $\|x\|_E$.

(5) Dans un sens à préciser.

(6) *Doklady*, 97, n° 2, 1954, p. 193; c'est la lecture de cette note qui est à l'origine du présent travail.

(7) *J. Math. Soc. Japan*, 5, 1953, p. 208-234.

(8) *Proc. of the Japan Acad.*, 30, 1954, n° 1, p. 19, n° 4, p. 273.

considérés sont des espaces de Hilbert; mais lorsque l'espace considérée par Kato et Yosida est un espace de Hilbert, notre résultat est plus général.

2. *Applications.* — Pour simplifier on prend pour X un ouvert quelconque de R^n; on donne des fonctions $t \to g_{ij}(t)$ $(i, j = 0, 1, \ldots, n)$, une fois continûment dérivables de $t \geq 0$ dans $L^\infty(X)$ (9); on pose $g_{ij}(t)(x) = g_{ij}(x, t)$, $x \in X$, ce qui a un sens presque partout en X. On suppose que, pour tout $b > 0$, il existe $a(b) > 0$, tel que

$$\sum_{i,j=1}^{n} \left(g_{ij}(x, t) + \overline{g_{ji}(x, t)}\right)\xi_i \bar{\xi}_j \geq a(b)\left(|\xi_1|^2 + \ldots + |\xi_n|^2\right), \quad \text{(presque partout)}$$

pour $x \in X$, pour $0 \leq t \leq b$, et pour tout système de n nombres complexes $\xi_1, \ldots, \xi_n$. On prend pour V un sous-espace vectoriel fermé de $\mathcal{E}^1_{L^2}(X)$ (10), contenant $\mathcal{D}^1_{L^2}(X)$ (10), et

$$B(t; u, v) = \sum_{i,j=0}^{n} \int_X g_{ij}(x, t) u_j \bar{v}_i \, dx, \qquad u_j = \frac{\partial}{\partial x_j} u \quad \text{si } j \geq 1, \qquad u_j = u \quad \text{si} \quad j = 0,$$

L'opérateur $A(t)$ est donné par

$$A(t)u = -\sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(g_{ij}(t) \frac{\partial}{\partial x_j} u\right) + \sum_{i=1}^{n} g_{0i}(t) \frac{\partial}{\partial x_i} u - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}(g_{i0}(t) u) + g_{00}(t) u.$$

Le théorème s'applique. Dans le problème M on obtient diverses conditions aux limites en faisant varier V : condition de Dirichlet si $V = \mathcal{D}^1_{L^2}(X)$ (11), de Neumann si $V = \mathcal{E}^1_{L^2}(X)$, de type mélangé si V = sous-espace de $\mathcal{E}^1_{L^2}(X)$ formé des fonctions « nulles » (11) sur un morceau Σ de la frontière de X, du type transmission si X n'est pas connexe, etc. On peut encore généraliser : en utilisant les résultat de Lions (12), on peut introduire de nouvelles formes $B(t; u, v)$, définissant le même $A(t)$, les conditions aux limites correspondantes faisant intervenir des dérivées obliques.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La transformation de Legendre et le théorème de Paley-Wiener.* Note (*) de M. **Lars Hörmander**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On généralise le théorème de Paley-Wiener en établissant une connexion entre la transformation de Laplace et une variante de la transformation de Legendre. Les théorèmes ci-dessous contiennent certaines généralisations récentes(1).

(9) Espace des fonctions mesurables et bornées sur X.

(10) Notations de J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2373, avec $X = \Omega$.

(11) *Cf.* J. Deny et J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1174.

(12) *Cf.* J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 266.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

(1) Gelfand-Silov, *Uspehi Matem. Nauk*, VIII, 6(58) 1953, p. 3-54 ; Lions, *J. Analyse Math.*, 2, 1953, p. 369-380.

1. On obtient la transformation de Legendre classique $\tilde{u}(\xi_1, \ldots, \xi_n)$ d'une fonction $u(x_1, \ldots, x_n)$ si l'on élimine x entre les équations

$$\partial u/\partial x_i = \xi_i, \qquad u(x) + \tilde{u}(\xi) = \sum_1^n x_i\xi_i = \langle x, \xi \rangle.$$

Il suit de ces relations que $\partial\tilde{u}/\partial\xi_i = x_i$, donc $\tilde{\tilde{u}}(x) = u(x)$. En général $\tilde{u}(\xi)$ n'est pas uniquement déterminée. Étant donné que la définition signifie que $\tilde{u}(\xi)$ est une valeur stationnaire de $\langle x, \xi \rangle - u(x)$, on arrive à une définition unique en posant

$$\tilde{u}(\xi) = \sup_x(\langle x, \xi \rangle - u(x)). \tag{1}$$

D'après MM. Mandelbrojt (²) et Fenchel (³) on a $\tilde{\tilde{u}}(x) = u(x)$ si et seulement si $u(x)$ est convexe et semi-continue inférieurement.

Ici nous allons définir $\tilde{u}(\xi)$ au moyen d'un maximum-minimum. Soit E un espace vectoriel de dimension finie et E′ son dual, F un sous-espace vectoriel de E, F′ son orthogonal dans E′ et soit $x \to \dot{x}$ $(\xi \to \dot{\xi})$ l'application canonique de E(E′) sur $R = E/F(R' = E'/F')$. Si $u(x)$ est une fonction réelle, finie ou non, définie dans E, on pose

$$\tilde{u}(\xi) = \sup_{r \in R}(\inf_{\dot{x}=r}(\langle x, \xi \rangle - u(x))), \tag{2}$$

et si $v(\xi)$ est définie dans E′

$$\tilde{v}(x) = \inf_{\rho \in R'}\left(\sup_{\dot{\xi}=\rho}(\langle x, \xi \rangle - v(\xi))\right). \tag{3}$$

Théorème 1. — *On a $\tilde{\tilde{u}}(x) = u(x)$ si et seulement si $u(x)$ satisfait aux conditions suivantes :*

A. *$u(x)$ est soit identiquement $+\infty$, soit partout $< +\infty$, concave et semi-continue supérieurement quand x varie dans une classe d'équivalence de* E *par rapport à* F.

B. $\inf_{\dot{x}=R}(\langle x, \xi \rangle - u(x))$ *est pour ξ fixé une fonction concave et semi-continue supérieurement de $r \in$* R.

Il est clair que $-\tilde{u}(\xi)$ satisfait à des conditions analogues. Si $u(x)$ satisfait à ces conditions par rapport à plusieurs sous-espaces F, *la transformée de Legendre $\tilde{u}(\xi)$ ne dépend pas du choix de* F.

La condition (B) est un principe du maximum pour $u(x) - \langle x, \xi \rangle$.

Exemples. — (1) Si $\varphi(r)$ est concave et semi-continue supérieurement dans $R = E/F$, la fonction $u(x) = \varphi(\dot{x})$ satisfait aux conditions (A) et (B). En dehors de F′ on a $\tilde{u}(\xi) = -\infty$ et dans F′ on a $\tilde{u}(\xi) = \sup_r(\langle r, \xi \rangle - \varphi(r))$ où

(²) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 977.

(³) *Canad. J. Math.*, **1**, 1949, p. 73-77.

$\langle r, \xi \rangle$ est la forme bilinéaire sur $R \times F'$ induite par $\langle x, \xi \rangle$. On est donc ramené à la formule (1).

(2) Soit $u(x)$ une forme quadratique non singulière dans E. Alors (A) et (B) sont satisfaites si F est un sous-espace maximal où $u(x)$ est négativement définie, et $\tilde{u}(\xi)$ est la forme quadratique duale.

(3) Soit $E = C^n$ l'espace complexe à n dimensions et F le sous-espace des vecteurs réels. Une fonction plurisousharmonique $u(x+iy)$ telle que $u(x+iy)$ soit une fonction concave de x pour y fixé satisfait à A et à B si, pour tout $\varepsilon > 0$, on a l'inégalité $u(z) < A\, e^{\varepsilon(|z_1|+\ldots+|z_n|)}$.

2. Soient E et F comme dans l'exemple qui précède, et soit $u(x+iy)$ une fonction satisfaisant à A et à B. Nous allons faire la transformation de Legendre par rapport à la forme bilinéaire $\operatorname{Im}(\langle z, \zeta \rangle) = \langle x, \eta \rangle + \langle y, \xi \rangle$. Il est commode d'utiliser la fonction $u'(\zeta) = -\tilde{u}(\zeta)$ plutôt que $\tilde{u}(\zeta)$. La fonction (de y et η) $W(y, \eta) = \sup_x (u(x+iy) - \langle x, \eta \rangle)$ est séparément convexe et semi-continue inférieurement et on a

$$u(z) = \inf_\eta (W(y, \eta) + \langle x, \eta \rangle), \qquad u'(\zeta) = \inf_y (W(y, \eta) - \langle y, \xi \rangle),$$
$$W(y, \eta) = \sup_x (u(x+iy) - \langle x, \eta \rangle) = \sup_\xi (u'(\xi + i\eta) + \langle y, \xi \rangle).$$

Soit $\mathfrak{S}_u$ la classe des fonctions $f(z)$ définies pour tout z tel que $u(z) < +\infty$ qui possèdent les propriétés suivantes :

(1) $f(x + i(y_1 + t(y_2 - y_1)))$ est une fonction analytique de t pour $0 < \operatorname{Re}(t) < 1$, si on a $W(y_i, \eta) < \infty$, $(i = 1, 2)$, pour au moins un élément η.

(2) Dans son domaine d'existence $f(x+iy)$ est indéfiniment dérivable par rapport à x.

(3) Pour tous polynomes P et Q on a avec une constante C convenable

$$\left| P(z) Q\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) f(z) \right| \leq C e^{u(x+iy)}.$$

Les ensembles $V_{P,Q,C}$ des fonctions f satisfaisant à cette inégalité définissent une topologie localement convexe dans $\mathfrak{S}_u$.

Nous définissons la transformée de Laplace $\hat{f}(\zeta)$ d'une fonction $f(z) \in \mathfrak{S}_u$ par l'intégrale absolument convergente

$$\hat{f}(\zeta) = \int f(z) e^{i\langle z, \zeta \rangle} dx,$$

où on suppose que $u'(\zeta) < +\infty$, et y est choisi tel que $W(y, \eta) < \infty$. Elle est indépendante de y et on a

THÉORÈME 2. — *La transformation de Laplace est un isomorphisme topologique de $\mathfrak{S}_u$ sur $\mathfrak{S}_{u'}$.*

Ce théorème contient le lemme sur lequel M. Schwartz a fondé sa définition de la transformation de Fourier des distributions tempérées ($u(z) = 0$ si z est

réel, et $u(z) = +\infty$ autrement). On peut introduire des fonctionnelles linéaires et leurs transformées de Laplace dans le cas général (*cf.* Gelfand-Silov) cas particuliers. Remarquons aussi qu'en utilisant le théorème de Phragmén-Lindelöf on peut remplacer (3) par une hypothèse moins restrictive en apparence, et qu'en vertu du théorème de Bochner sur les fonctions analytiques dans un tube, on peut dans plusieurs cas prolonger les fonctions de $\mathfrak{S}_a$ analytiquement.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Solution élémentaire d'équations ultrahyperboliques.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

Je calcule par la méthode utilisée ([1]) pour former une solution élémentaire de l'équation des ondes à un nombre pair de variables (distribution portée par le cône caractéristique) une solution élémentaire de l'opérateur ultrahyperbolique $\square = \sum_{\alpha=1}^{n_1} [\partial^2/(\partial x^\alpha)^2] - \sum_{i=1}^{n_2} \partial^2/(\partial x^i)^2$. J'obtiens ainsi, sous une autre forme, des résultats obtenus récemment par G. de Rham ([2]).

Je considère l'opérateur

$$\square = \sum_{\alpha=1}^{n_1} \frac{\partial^2}{(\partial x^\alpha)^2} - \sum_{i=1}^{n_2} \frac{\partial^2}{(\partial x^i)^2} \qquad (n_1 + n_2 = n).$$

Une solution élémentaire σ de $\square$ est une distribution ([3]) satisfaisant dans R^n à

$$\square \sigma = \delta,$$

où δ est la mesure de Dirac relative à l'origine.

Le cône caractéristique (Σ) relatif à $\square$ est

$$\sum_{\alpha=1}^{n_1} (x^\alpha)^2 - \sum_{i=1}^{n_2} (x^i)^2 = 0.$$

Je poserai

$$x^\alpha = \mu_1 p_\alpha, \qquad x^i = \lambda_1 p_i \qquad \text{avec} \quad \sum_{\alpha=1}^{n_1} p_\alpha^2 = \sum_{i=1}^{n_2} p_i^2 = 1$$

et j'aurai sur (Σ) : $\lambda_1 = \mu_1$.

Je déterminerai σ comme somme de dérivées transversales d'extensions à R^n de distributions définies sur (Σ) : je prends pour dérivation transversale au

(*) Séance du 17 janvier 1955.

([1]) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1953.

([2]) *Exposé du Colloque H. Poincaré*, octobre 1954.

([3]) *Cf.* Schwartz, *Théorie des distributions*, Hermann, 1950.

cône la dérivation $\partial/\partial\mu_1$. Je définis la distribution σ par

$$\int\cdots\int_{R_n}\sigma\varphi\,dx'\ldots dx^n=\int\cdots\int_{\Sigma}\sum_{p=0}^{k}\sigma_p\left[\frac{\partial^p\varphi}{\partial\mu_1^p}\right]d\lambda_1\,d\Omega_1\,d\Omega_2,$$

où φ est une fonction indéfiniment différentiable à rapport compact, $[\varphi]$ la restriction de φ à (Σ) et $d\Omega_1$, $d\Omega_2$ les éléments d'aire de la sphère unité à n_1-1 et n_2-1 dimensions. Les σ_p seront, en fait, des fonctions de λ_1 seul.

On calcule $\square\,\sigma$:

$$\int\cdots\int_{R_n}\square\,\sigma\varphi\,dx^1\ldots dx^n=\int\cdots\int_{R_n}\sigma\,\square\,\varphi\,dx^1\ldots dx^n=\int\cdots\int_{\Sigma}\sigma_p\left[\frac{\partial^p}{\partial\mu_1^p}\square\,\varphi\right]d\lambda_1\,d\Omega_1\,d\Omega_2.$$

On pose $\partial^p\varphi/\partial\mu_1^p=\varphi_p$. On calcule $[\partial^p/\partial\mu_1^p\,\square\,\varphi]$ en utilisant la formule

$$\left[\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda_1}\right]=\frac{\partial[\varphi]}{\partial\lambda_1}-\left[\frac{\partial\varphi}{\partial\mu_1}\right]$$

et l'on trouve (σ_p ne dépendant que de λ_1) en utilisant la formule de Green :

$$\begin{aligned}&\int_0^\infty\int_{\Omega_1}\int_{\Omega_2}\sigma_p\left[\frac{\partial^p}{\partial\mu_1^p}\square\,\varphi\right]d\lambda_1\,d\Omega_1\,d\Omega_2\\&=\lim_{\varepsilon=0}\int_\varepsilon^\infty\int_{\Omega_1}\int_{\Omega_2}\sum_{p=1}^{k+1}\mathcal{L}_p[\varphi_p]\,d\lambda_1\,d\Omega_1\,d\Omega_2\\&+\lim_{\varepsilon=0}\int_{\Omega_1}\int_{\Omega_2}\left\{[\varphi_p]\frac{\partial\sigma_p}{\partial\lambda_1}+\sigma_p\left[\frac{\partial\varphi_p}{\partial\mu_1}-\frac{\partial\varphi_p}{\partial\lambda_1}-\frac{n_2-1}{\lambda_1}\varphi_p\right]\right\}_{\lambda_1=\varepsilon}d\Omega_1\,d\Omega_2.\end{aligned}$$

On détermine les σ_p par $\mathcal{L}_p=0$ ($p=1,\ \ldots,\ k+1$) équations différentielles récurrentes qui se résolvent à partir de la première :

$$\mathcal{L}_{k+1}=2\frac{\partial\sigma_k}{\partial\lambda_1}-\frac{n_1+n_2-2}{2}\sigma_k=0$$

et ont pour solutions des fonctions de la forme :

$$\sigma_{k-l}=\alpha_l\lambda_1^{\frac{n}{2}-1-l}\qquad(\alpha_l\text{ constante proportionnelle à }\alpha_0).$$

Si l'on prend $k=(n/2)-2$ (n pair) ces fonctions vérifient de plus :

$$\mathcal{L}_0=0.$$

Donc

$$\int\cdots\int_{\Sigma}\sigma_p\left[\frac{\partial^p}{\partial\mu_1^p}\square\,\varphi\right]d\lambda_1\,d\Omega_1\,d\Omega_2=[\varphi]_{\lambda_1=0}\,\alpha_k(n_2-2)\,\Omega_1\Omega_2$$

avec

$$\alpha_k=\alpha_0(4-n_2)(6-n_2)\ldots[2(k+1)-n_2].$$

La distribution σ correspondant aux σ_p ainsi déterminés est donc pour n_1 et n_2 pairs une solution vérifiant $\square\,\sigma=0$. Pour n_1 et n_2 impairs c'est, à une constante près, une solution élémentaire : $\square\,\sigma=C\delta$.

La méthode de descente permet de construire des solutions élémentaires dans les autres cas.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Applications de la notion de jet non holonome.* Note de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note fait suite à une Note antérieure (1). Représentant tensoriel d'un jet semi-holonome de R^n dans R^m. Prolongements non holonomes et semi-holonomes d'une loi de composition. Prolongements généralisés d'une variété. Transitivité des prolongements.

1. *Représentant tensoriel d'un jet semi-holonome.* — Soit $\overline{L}^r_{m,n}$ l'espace des jets semi-holonomes d'ordre r de R^n dans R^m, de source O et de but O. Tout élément y de $\overline{L}^r_{m,n}$ admet un représentant tensoriel :

$$x^i = a^i_j x^j + \frac{1}{2!} a^i_{j_1 j_2} x^{j_1} \otimes x^{j_2} + \ldots + \frac{1}{r!} a^i_{j_1 j_2 \ldots j_r} x^{j_1} \otimes x^{j_2} \otimes \ldots \otimes x^{j_r},$$

avec la convention habituelle de sommation par rapport aux indices j_h, qui prennent les valeurs entières de 1 à n, tandis que i prend les valeurs de 1 à m. Par récurrence on voit qu'un relèvement σ d'un voisinage de $0 \in R^n$ dans $\overline{\mathcal{J}}^{r-1}(R^n, R^m)$ correspond à une suite de fonctions numériques $(u^i, u^i_j, \ldots, u^i_{j_1 j_2 \ldots j_{r-1}})$ définies au voisinage de O. On a $y = j^1_0 \sigma$ lorsque σ vérifie pour $x = 0$ les conditions

$$\sigma(0) = (0, a^i_j, \ldots, a^i_{j_1 j_2 \ldots j_{r-1}}),$$
$$du^i = a^i_j dx^j, \qquad du^i_{j_1} = a^i_{j_1 j_2} dx^{j_2}, \qquad \ldots, \qquad du^i_{j_1 j_2 \ldots j_{r-1}} = a^i_{j_1 j_2 \ldots j_r} dx^{j_r}.$$

Les coefficients $a^i_{j_1 j_2 \ldots j_h}$ forment un système de coordonnées canoniques dans $\overline{L}^r_{m,n}$. Si ces coordonnées sont symétriques par rapport aux indices inférieurs, le jet y est holonome. Le représentant tensoriel de $j^k y$ s'obtient en supprimant les termes de degré $> k$. Soit $y' \in \overline{L}^r_{p,m}$. Pour $r = 2$, le représentant tensoriel de $y'y \in \overline{L}^2_{p,n}$ s'obtient par substitution du représentant tensoriel de y dans celui de y' et par suppression des termes de degré > 2. Cette règle n'est plus valable pour $r > 2$. Elle est cependant valable pour r quelconque lorsque y ou y' est le jet d'ordre r d'une application linéaire. Ainsi le groupe $L_m \times L_n$ est un groupe d'opérateurs linéaires sur $\overline{L}^r_{m,n}$. Ce groupe laisse invariante la décomposition de $\overline{L}^r_{m,n}$ en somme directe des sous-espaces $\overline{M}^k_{m,n}$, en désignant par $\overline{M}^k_{m,n}$ l'ensemble des $y \in \overline{L}^r_{m,n}$ dont les coordonnées sont nulles à l'exception des $a^i_{j_1 j_2 \ldots j_k}$. L'espace $\overline{M}^k_{m,n}$ s'identifie à l'espace des applications linéaires de R^n dans $\overline{M}^{k-1}_{m,n}$, c'est-à-dire à $R^m \otimes (R^n)^* \otimes \ldots \otimes (R^n)^*$, où il y a k facteurs identiques à $(R^n)^*$, espace dual de R^n. Si $m = n$, $\overline{M}^k_{n,n}$ est un espace de tenseurs sur R^n et L_n opère sur $\overline{L}^r_{n,n}$ comme sur la somme directe des espaces de

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1762.

tenseurs $\overline{M}^k_{n,n}$. Soit $\overline{M}^k_n$ le noyau de l'homomorphisme j^{k-1} de $\overline{L}^k_n$ sur $\overline{L}^{k-1}_n$; le représentant tensoriel d'un élément de $\overline{M}^k_n$ est

$$\overline{x}^i = x^i + \frac{1}{k!} a^i_{j_1 j_2 \ldots j_k} x^{j_1} \otimes x^{j_2} \otimes \ldots \otimes x^{j_k}.$$

On peut aussi identifier $\overline{M}^k_{n,n}$ à l'algèbre de Lie de $\overline{M}^k_n$.

Remarquons que les coordonnées canoniques de $y'y$ sont des fonctions polynomes par rapport aux coordonnées canoniques de y et de y'. Donc les coordonnées canoniques définissent sur $\overline{L}^r_{m,n}$ une structure analytique réelle invariante par $\overline{L}^r_m \times \overline{L}^r_n$. L'espace $\overline{L}^r_{m,n}$ muni de cette structure analytique est la fibre type des prolongements $\overline{T}^r_n(V_m)$ et $\overline{\mathfrak{J}}^r(V_n, V_m)$, de base V_m et $V_n \times V_m$. De même $\overline{L}^r_n$ est un groupe analytique, qui est la fibre type de $\overline{H}^r(V_n)$.

2. *Prolongements d'une loi de composition* (²). — Soit φ une loi de composition $(z', z) \to z'z$, de classe r, où $z \in E$, $z' \in E'$, $z'z \in E$. Soit V_p une variété de classe r et soit $Z \in \overline{\mathfrak{J}}^r(V_p, E)$, $Z' \in \overline{\mathfrak{J}}^r(V_p, E')$, $\alpha(Z) = \alpha(Z')$, $z = \beta(Z)$, $z' = \beta(Z')$. Alors $(Z', Z) \in \overline{\mathfrak{J}}^r(V_p, E' \times E)$. En posant

$$Z'.Z = (\overline{j}^r_{z',z}\varphi)(Z', Z) \in \overline{\mathfrak{J}}^r(V_p\, E),$$

on définit un *prolongement non holonome d'ordre r* de la loi de composition φ. On a $\alpha(Z'.Z) = \alpha(Z)$. Par restriction aux jets semi-holonomes, on obtient un *prolongement semi-holonome* de φ; car le composé $Z'.Z$ de deux jets semi-holonomes est semi-holonome. Le prolongement d'une loi de composition associative est associatif. Si φ est défini seulement sur une partie M de $E' \times E$, son prolongement est défini pour les couples $(Z', Z) \in \overline{\mathfrak{J}}^r(V_p, M)$. Si G est un groupe de Lie, $\overline{T}^r_p(G)$ est un groupe de Lie, extension inessentielle de G. Si G opère sur V_n, $\overline{T}^r_p(G)$ opère sur $\overline{T}^r_p(V_n)$.

3. *Prolongements généralisés d'une variété* V_n. — V_n étant de classe $\geq r$, soit Φ un sous-groupoïde de $\overline{H}^r(V)_n)$. Appelons *prolongement de* V_n *relatif à* Φ une variété E munie d'une projection p sur V_n et admettant Φ comme groupoïde d'opérateurs; c'est-à-dire on a une loi de composition $(\theta, z) \to \theta z$, où $\theta \in \varphi$, $z \in E$, $\theta z \in E$, telle que $\theta'(\theta z) = (\theta'\theta)z$ et $ez = z$, si ces composés sont définis et si e est une unité de Φ. Nous supposons de plus : 1° θz est défini si $\alpha(\theta) = p(z)$; 2° $p(\theta z) = \beta(\theta)$; 3° les applications p et $(\theta, z) \to \theta z$ sont continues.

Supposons que p et $(\theta, z) \to \theta z$ soient de classe h. Soit $\overline{\Phi}^h$ le prolongement semi-holonome d'ordre h de Φ. Un élément X de $\overline{\Phi}^h$, de source $x = \alpha(X)$, est un élément de $\overline{\mathfrak{J}}^h(V_n, \Phi)$ tel que $\alpha X = j^h_x$, où j^h_x désigne le h — jet de source x de l'application identique de V_n et α l'application canonique de $\overline{\mathfrak{J}}^h(V_n, \Phi)$

(²) Les prolongements holonomes sont définis dans : *Géométrie différentielle* (*Colloque Int. C. N. R. S.*, 1953, p. 108).

sur V_n (cependant X vérifie encore des conditions supplémentaires). Posons $Z=(X(j_z^h p)).j_z^h$, où $z \in E$ tel que $p(z)=x$. On a $Z \in \overline{\Pi}^h(E)$, de source z. L'ensemble de ces jets semi-holonomes Z est un sous-groupoïde $\overline{\Psi}_h$ de $\overline{\Pi}^h(E)$.

THÉORÈME (transitivité des prolongements). — *Tout prolongement* $\overline{E}$ *de* E *relatif à* $\overline{\Psi}_h$ *est un prolongement de* V_n *relatif à* $\overline{\Phi}^h$.

En effet, le composé $X\bar{z}$ sera défini par $X\bar{z}=Z\bar{z}$, où $\bar{z} \in \overline{E}$ se projetant sur z. Le théorème ([3]) de transitivité des prolongements au sens ordinaire en est un corollaire, en remarquant que Z est holonome si X est holonome.

Soit E^h un *prolongement itéré d'ordre h* de E ; c'est-à-dire il existe une suite $E^o, E^i, \ldots, E^h$, où $E^o=E$ et $E^i=$ prolongement du premier ordre de E^{i-1}, relatif à $\Pi^1(E^{i-1})$. *Alors* E^h *est un prolongement de* V_n *relatif à* Φ^h. En particulier si E est un prolongement de V_n relatif à $\Pi^1(V_n)$, E^h est un prolongement de V_n relatif à $\overline{\Pi}^{h+1}(V_n)$, c'est-à-dire un prolongement parfait d'ordre $h+1$ de V_n.

Ce qui précède peut encore se généraliser en considérant des sous-groupoïdes de $\tilde{\Pi}^r(V_n)$, groupoïde des jets non holonomes inversibles.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Théorie unitaire à six dimensions. Équations du champ.* Note de Mlle **Josette Renaudie**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans un espace riemannien à 6 dimensions admettant un groupe abélien d'isométries globales à 2 paramètres les équations du champ généralisées $R_{\alpha\beta}-(1/2)\gamma_{\alpha\beta}R=0$ s'écrivent en fonction de quantités définies dans une variété riemannienne à 4 dimensions. Elles font intervenir 3 tenseurs du second ordre et se séparent en équations de champ et systèmes de conditions initiales sur une hypersurface de V_6.

Plusieurs essais ont été faits pour introduire une variété riemannienne à 6 dimensions V_6 dans l'étude des théories unitaires des champs. Afin de revenir à un espace-temps à 4 dimensions il semble nécessaire de particulariser V_6 en y supposant l'existence de groupes de transformations à 2 paramètres : K. Yano et M. Ohgane ([1]) utilisent un 2-groupe général, J. Podolansky ([2]) a traité le cas de deux translations commutatives orthogonales. Nous supposerons ici que V_6 admet un groupe d'isométries abélien à deux paramètres.

Étude de V_6. — V_6 est une variété riemannienne à 6 dimensions de métrique $d\sigma^2=\gamma_{\lambda\mu}dx^\lambda dx^\mu$ à 2 carrés positifs et 4 carrés négatifs où $\lambda, \mu=0, 1, \ldots, 5$. (Dans la suite on notera λ, μ tout indice variant de 0 à 5. De même i, j varient de 1 à 5, ..., I, J de 2 à 5, s, t prennent les valeurs 0, 1).

([3]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1081.

([1]) K. Yano et M. Ohgane, *Rendic. di Mat.*, V, 13, fasc. 1. 2. p. 1-34

([2]) J. Podolanski, *Proc. Roy. Soc. London.*, Ser. A, 201, 1950, p. 234-260.

On suppose l'existence dans V_6 d'un groupe abélien à 2 paramètres d'isométries globales, engendré par deux vecteurs de Killing $\vec{\xi}$ et $\vec{\eta}$, l'un orienté dans l'espace, l'autre dans le temps. On peut alors trouver un système de coordonnées adapté à la fois aux deux isométries c'est-à-dire tel que l'on ait : $\xi^\lambda = \delta^\lambda_0$, $\eta'^\lambda = \delta^\lambda_1$ ceci étant dû au caractère abélien du groupe. Nous rapportons donc maintenant l'espace à un tel système de repères naturels. On aura alors

$$\partial_0 \gamma_{\lambda\mu} = 0, \qquad \partial_1 \gamma_{\lambda\mu} = 0, \qquad \text{où} \quad \partial_\alpha = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \qquad \text{et de plus} \quad \gamma_{00} < 0, \qquad \gamma_{11} > 0.$$

Soient L_0 les trajectoires de l'isométrie $\vec{\xi}$, on considère la variété V_5 espace-quotient de V_6 par L_0 ; chaque point de V_5 pouvant être alors identifié avec une L_0 est défini par les coordonnées (x^i). On munit V_5 de la métrique

$$ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j \qquad \text{où} \quad g_{ij} = \gamma_{ij} - \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0j}}{\gamma_{00}}$$

V_5 est localement isomorphe à W_5 définie localement comme hypersurface $x^0 = \text{const.}$ L'isométrie $\vec{\eta}'$ induit une relation d'équivalence entre les L_0 qui se traduit dans V_5 par la propriété suivante : V_5 admet un groupe d'isométries globales à un paramètre engendré par le vecteur $\vec{\eta}$ par rapport auquel les coordonnées x^i sont adaptées.

$$\eta^i = \delta^i_1 \; \partial_1 g_{ij} = 0, \qquad g_{11} > 0.$$

On peut alors définir comme précédemment un espace quotient V_4 de V_5 par les trajectoires L_1 de $\vec{\eta}$ dans V_5, un point de V_4 étant défini par les x^I. On munit V_4 de la métrique : $dl^2 = h_{IJ}\, dx^I\, dx^J$ où $h_{IJ} = g_{IJ} - (g_{1I} g_{1J}/g_{11})$, dl^2 est une métrique hyperbolique normale. V_4 jouera le rôle d'espace-temps.

Tenseur de Ricci de V_6. — Nous introduirons les quantités suivantes :

$$\xi^2 = -\gamma_{00}, \qquad \varphi_i = \frac{\gamma_{0i}}{\gamma_{00}}, \qquad \eta^2 = g_{11}, \qquad \psi_I = \frac{g_{1I}}{g_{11}},$$

$$H_{ij} = \overset{\star}{\nabla}_i \varphi_j - \overset{\star}{\nabla}_j \varphi_i, \qquad F_{IJ} = \overset{\star\star}{\nabla}_I \psi_J - \overset{\star\star}{\nabla}_J \psi_I, \qquad H^2 = \frac{1}{2} H_{ij} H^{ij}, \qquad F^2 = \frac{1}{2} F_{IJ} F^{IJ}.$$

Nous mettrons $\star$ (resp. $\star\star$) pour une quantité définie dans V_5 (resp. V_4). On utilise des coordonnées normales (indices soulignés) rapportées à un repère $\vec{e}_{\underline{\alpha}}$ tel que $d\sigma^2 = \Sigma(\varepsilon_\alpha \omega^{\underline{\alpha}})^2$:

$$(\omega^{\underline{0}})^2 = -\gamma_{00}\left(dx^0 + \frac{\gamma_{0i}}{\gamma_{00}}\, dx^i\right)^2$$

$$(\omega^{\underline{1}})^2 = \quad g_{11}\left(dx^1 + \frac{g_{1I}}{g_{11}}\, dx^I\right)^2, \qquad \Sigma(\omega^{\underline{I}})^2 = h_{IJ}\, dx^I\, dx^J$$

on obtient ainsi les $R_{\alpha\beta}$ en fonction de : $\overset{\star\star}{\Delta} =$ laplacien dans V_4 $\partial_{\underline{I}} = A^J_{\underline{I}} \partial_J$ si $dx^J = A^J_{\underline{I}} \omega^{\underline{I}}$; ξ, η, φ_1 ; φ_I ; ψ_I, H_{1I} ; h_{IJ}, F_{IJ}, H_{IJ} sont des tenseurs de V_4.

Équations du champ. — Nous prendrons comme équations du champ dans V_6 pour le cas extérieur des équations généralisant les équations d'Einstein

$$T_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{si} \quad T_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\beta} R.$$

Soient

$$S_{IK} = A_I^{\underline{I}} A_K^{\underline{K}} T_{\underline{IK}}, \qquad S_{Is} = A_I^{\underline{I}} T_{\underline{Is}}, \qquad S_{st} = T_{\underline{st}},$$

$T_{\alpha\beta} = 0$ sont équivalentes à $S_{\alpha\beta} = 0$ qui s'écrivent en repère naturel adapté

$$S_{IK} = \overset{**}{S}_{IK} - \frac{1}{\eta}\overset{**}{\nabla}_k(\partial_I \eta) - \frac{1}{\xi}\overset{**}{\nabla}_K(\partial_I \xi) - \frac{\eta^2}{2} F_{IJ} F_K^J$$
$$+ \frac{\xi^2}{2} H_{IJ} H_K^J - \frac{1}{2} h_{IK}\left(-\frac{2}{\eta}\overset{**}{\Delta}\eta - \frac{2}{\xi}\overset{**}{\Delta}\xi + \frac{\xi^2}{2} H^2 - \frac{\eta^2}{2} F^2 - \gamma^{IJ}\partial_I\xi\sigma_J\xi\right) = 0$$

$$S_{I1} = \frac{\xi^2}{2\eta} H_{1J} H_I^J - \frac{1}{2\eta^2}\overset{**}{\nabla}_J(\eta^3 F_I^J) = 0$$

$$S_{I0} = -\frac{\xi}{4} F_I^K H_{K1} + \frac{1}{2\xi^2}\overset{**}{\nabla}_J(\xi^3 H_I^J) = 0$$

$$S_{11} = \frac{3}{4}(\eta^2 F^2 - \xi^2 H^2) - \frac{\xi^2}{4} H_{IJ} H^{IJ} + \frac{1}{\xi}\overset{**}{\Delta}\xi - \frac{\overset{**}{R}}{2} + \frac{1}{2}\gamma^{IJ}\partial_I\xi\partial_J\xi = 0$$

$$S_{10} = \frac{1}{2\xi}\overset{**}{\nabla}_J(\xi^3 H_1^J) = 0$$

$$S_{00} = \frac{\xi^2}{4} H^2 + \frac{\eta^2}{4} F^2 + \frac{2}{\xi}\overset{**}{\Delta}\xi + \frac{1}{\eta}\overset{**}{\Delta}\eta - \frac{\overset{**}{R}}{2} - \frac{1}{\xi^2}\gamma^{IJ}\partial_I\xi\partial_J\xi = 0.$$

On a introduit trois tenseurs du second ordre : h_{IJ} sera interprété comme champ gravitationnel. $\eta^3 F_{IJ}$ peut représenter le tenseur impulsion magnétique et le champ électrique ([4]).

Il intervient de plus un champ H_{IJ} associé à un vecteur φ_I et à un scalaire φ_4.

HYDRODYNAMIQUE. — *Établissement du régime laminaire dans un canal infiniment large rectangulaire de pente i_r*. Note (*) de M. **Chen Che-Pen**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit un canal infiniment large rectangulaire, de pente i_r, communiquant à l'amont avec un réservoir infiniment grand et de niveau constant.

Étant donné que la pente i_r est toujours très faible, de l'ordre de quelques centièmes au maximum, on a : $\operatorname{tg} i \# i_r$ et $\cos i \# 1$, et on peut choisir donc le

---

([3]) Y. Thiry, *J. Math.*, 30, 1951, p. 275-396. ou A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1954.

([4]) A. Lichnerowicz, référence dans ([3]).

(*) Séance du 20 décembre 1954.

plan du fond comme axe des x et la verticale comme axe des y, comme l'indique la figure 1.

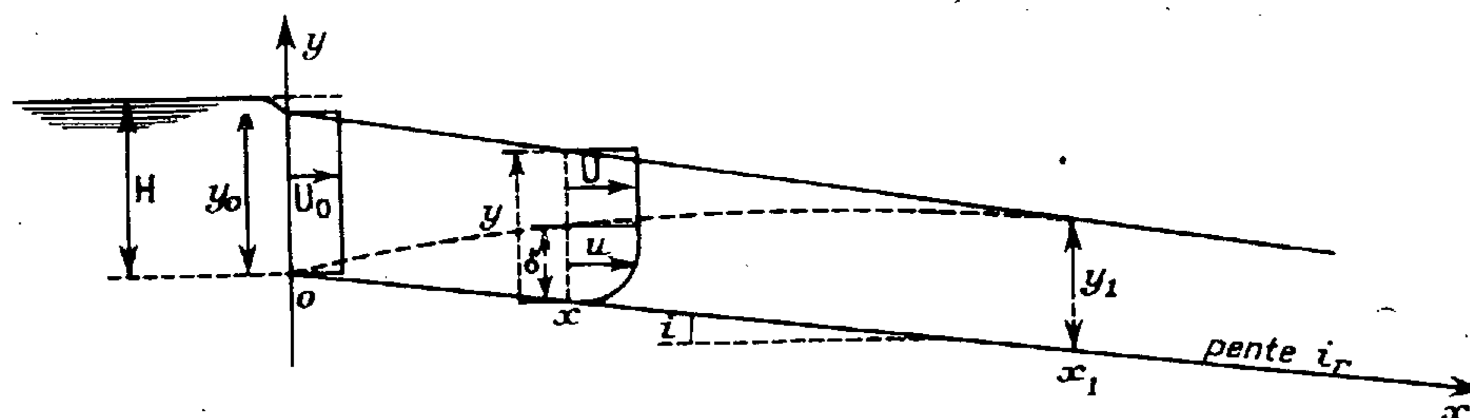


Fig. 1.

Avec les mêmes notations que dans le cas du canal horizontal (1), on a alors les trois équations de quantité de mouvement, de continuité, et de Bernoulli, suivantes :

$$\frac{\tau_0}{\rho g} + y\frac{dy}{dx} = y i_r \tag{1}$$

$$U(y - \delta^*) = q = U_0 y_0 \tag{2}$$

$$- i_r x + y + \frac{U^2}{2g} = H = y_0 + \frac{U_0^2}{2g} \tag{3}$$

Si l'on admet toujours que la répartition de vitesse dans la couche limite δ est du type parabolique, on obtient, par des calculs analogues à ceux de la Note précédente (1) :

$$\frac{2\nu}{g}\frac{U}{\delta} + y\frac{dy}{dx} = y . i_r \tag{4}$$

$$U\left(y - \frac{1}{3}\delta\right) = q \tag{5}$$

et

$$y\,\delta\, dU = 2\nu\, dx. \tag{6}$$

Introduisant encore les variables sans dimension β et X et les nombres de Reynolds $\mathcal{R}$ et de Froude (à l'origine) F_0, (6) s'écrit comme suit

$$\frac{dX}{d\beta} = \frac{3}{8}\mathcal{R}\left[1 + \frac{1}{2}F_0^2(1-\beta^2) + i_r X\right]\left[1 + \frac{1}{2}F_0^2(1-\beta^2) + i_r X - \frac{1}{\beta}\right]. \tag{7}$$

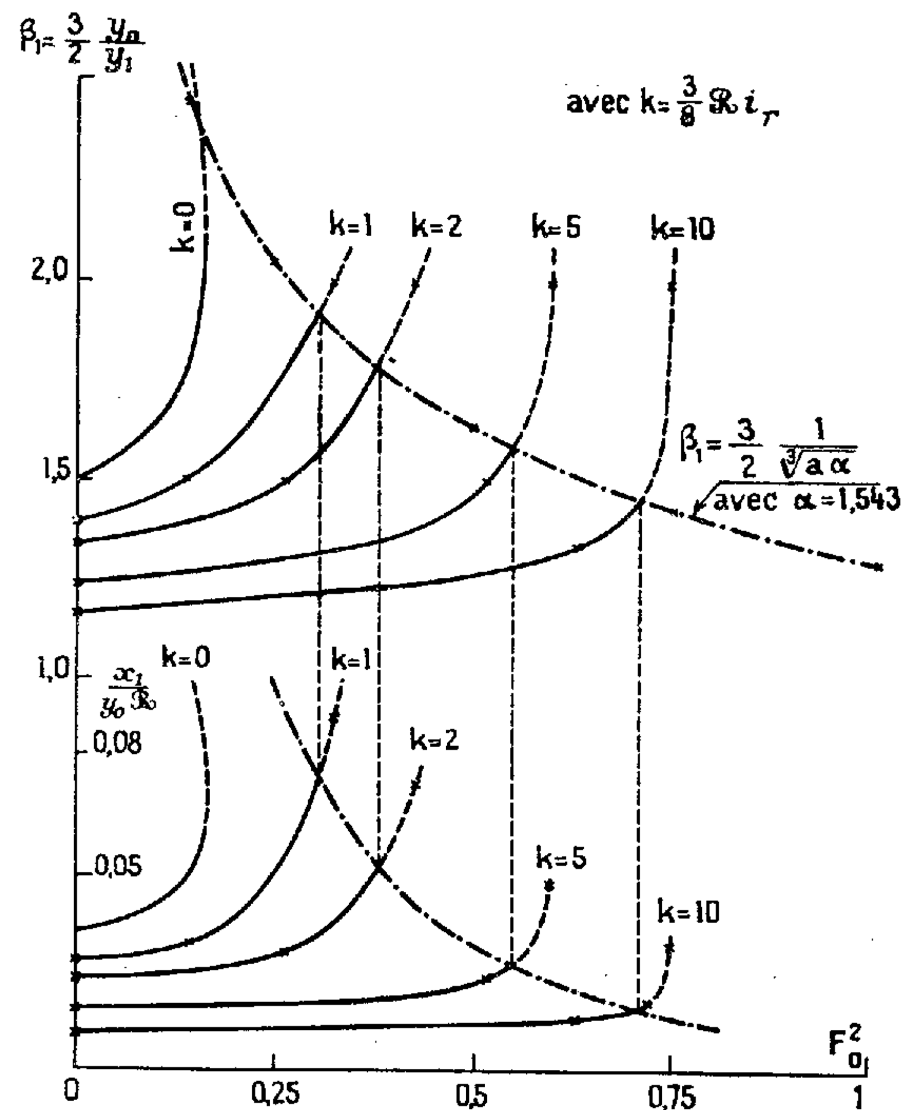
A la distance x_1 où le régime laminaire est dynamiquement établi, la relation (3) donne (*cf.* Note précédente)

$$- i_r X_1 + \frac{3}{2}\frac{1}{\beta_1} + F_0^2\frac{\beta_1^2}{2} = 1 + \frac{1}{2}F_0^2. \tag{8}$$

L'équation (7) est du type de l'équation de Riccati et son intégrale n'est pas élémentaire; mais en pratique, on peut se contenter d'une solution approchée obtenue au moyen de la série de Taylor.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 48.

En posant $(3/8)\mathcal{R}i_r = k$ et $F_0^2 = a$, on obtient finalement les deux équations suivantes qui permettent de calculer les valeurs de $X_1/\mathcal{R}$ en fonction de k et de a



Pour $F_0 = 0$		
k	β_1	$\frac{x_1}{y_0 \mathcal{R}}$
0	1,5000	0,0355
1	1,3955	0,02808
2	1,3333	0,02344
5	1,240	0,01573
10	1,169	0,01062

Fig. 2.

par l'intermédiaire de β_1 (*fig.* 2).

(9)
$$\frac{3}{\beta_1} - 2 + a(\beta_1^2 - 1) = 2k \times \Big\{ \frac{1}{2}(1-a)(\beta_1-1)^2 + \frac{1}{6}[(1-a)k + 2a^2 - 3a - 2](\beta_1-1)^3 + \frac{1}{24}[(1-a)k^2 + (8a^2 - 12a + 1)k + 6a^2 + 3a + 6](\beta_1-1)^4 + \frac{1}{120}[(1-a)k^3 + (22a^2 - 36a + 11)k^2 + (-16a^3 + 50a^2 + 7a - 14)k + 6a^2 - 12a - 24](\beta_1-1)^5 + \frac{1}{720}[(1-a)k^4 + (52a^2 - 91a + 36)k^3 + (-136a^3 + 330a^2 - 83a - 69)k^2 + (100 - a^3 + 26a^2 - 17a + 106)k + 60a + 120](\beta_1-1)^6 + \frac{1}{5040}[\ldots](\beta_1-1)^7 + \ldots \Big\}.$$

(10)
$$\frac{X_1}{\mathcal{R}} = \frac{3}{16}\frac{1}{k}\left[\frac{3}{\beta_1} - 2 + a(\beta_1^2 - 1)\right].$$

Les conditions physiques imposent : $y_c < y_1 < y_0 + i_r x_1$ tant que $F_0 < 1$ (ici y_c est la profondeur critique); donc les solutions sont plausibles pour les valeurs de

$$1 < \beta_1 < \frac{3}{2}\frac{1}{\sqrt[3]{a\alpha}} \qquad \text{avec} \quad \alpha = 1,543$$

qui est le coefficient de la répartition de vitesse.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une nouvelle définition du courant et de la charge en théorie unitaire d'Einstein* (¹). Note de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (²), nous avons montré qu'avec l'un des choix suivants :

$$(1) \quad \begin{cases} (a) \quad a_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu}, & s_{\mu\nu} = \varphi_{\mu\nu}, & p^{\mu\nu} = \sqrt{\dfrac{g}{\gamma}} f^{\mu\nu}; \\ (b) \quad b^{\mu\nu} = \sqrt{\dfrac{h}{g}} h^{\mu\nu}, & t^{\mu\nu} = \sqrt{\dfrac{h}{g}} f^{\mu\nu}, & p_{\mu\nu} = \varphi_{\mu\nu}; \end{cases}$$

il est possible, dans le cas d'une solution statique à symétrie sphérique, de définir un champ électrique qui reste fini quand $r \to 0$. C'est sur cette base que nous allons expliciter le courant et la charge.

Cas a. — L'équation $\partial_\nu(\sqrt{-g} f^{\mu\nu}) = 0$ peut s'écrire $\partial_\nu(\sqrt{-a} p^{\mu\nu}) = 0$ et permet de définir un courant

$$(2) \quad 4\pi j^\mu = \frac{1}{\sqrt{-a}} \partial_\nu(\sqrt{-a} s^{\underline{\mu}\underline{\nu}}) = -\frac{1}{2\dfrac{\partial L}{\partial F}} \left\{ 2 s^{\underline{\mu}\underline{\nu}} \partial_\nu\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right) + s^{*\mu\nu} \partial_\nu\left(\frac{\partial L}{\partial G}\right) + \frac{1}{\sqrt{-a}} \frac{\partial L}{\partial G} \partial_\nu(\sqrt{-a} s^{*\mu\nu}) \right\}$$

en utilisant des notations déjà indiquées (²) et en posant $L = (1 + F - G^2)^{1/2}$. Notons que $\partial_\nu(\sqrt{-a} s^{*\mu\nu}) = \partial_\rho \varphi_{\mu\nu} + \partial_\mu \varphi_{\nu\rho} + \partial_\nu \varphi_{\rho\mu} \neq 0$ avec les hypothèses habituelles de la théorie unitaire d'Einstein.

Cas b. — L'équation $\partial_\nu(\sqrt{-g} f^{\mu\nu}) = 0$ ne peut servir ici de point de départ car elle conduit à la définition (2) d'un courant

$$4\pi j^\mu = \frac{1}{\sqrt{-\gamma}} \partial_\nu(\sqrt{-\gamma}\, \gamma^{\mu\rho} \gamma^{\nu\sigma} \varphi_{\rho\sigma})$$

(¹) Dans un travail précédent, nous avions utilisé une méthode analogue avec les définitions (*a*) $(\gamma/g)^{1/2}$ (*Cf. Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1643). Le développement actuel nous semble, à maints égards, bien préférable.

(²) S. Mavridès, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 637. Nous soulignons ici les indices μ, ν, qui sont élevés ou abaissés au moyen de la métrique « vraie » $a_{\mu\nu}$ ou $b_{\mu\nu}$.

qui est la divergence d'un champ $\varphi^{\underline{\mu\nu}}$ associé à une métrique $\gamma_{\mu\nu}$. Ceci est effectivement le cas avec le choix (a) de $s^{\underline{\mu\nu}}$ et $a_{\mu\nu}$. Mais avec le choix (b), le champ $p_{\mu\nu} = \varphi_{\mu\nu}$ est associé à la métrique $b^{\mu\nu} = (\sqrt{h/g})\, h^{\mu\nu}$ et les quantités $\gamma^{\mu\rho}\gamma^{\nu\sigma}\varphi_{\rho\sigma}$ ne représentent plus les composantes contravariantes du champ. Il faut alors partir du pseudo-vecteur $\varphi_{\mu\nu\rho} = \partial_\rho \varphi_{\mu\nu} + \partial_\mu \varphi_{\nu\rho} + \partial_\nu \varphi_{\rho\mu}$. Or

$$\varphi_{\mu\nu} = p_{\mu\nu} = \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial t^{\mu\nu}} = 2\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{F}} t_{\underline{\mu\nu}} + \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{G}} t^{*}_{\mu\nu}.$$

En portant dans $\varphi_{\mu\nu\rho}$, il est alors possible de définir un courant et une libre densité de charge i^μ,

$$(3)\qquad \begin{aligned} 4\pi i^\mu &= -\frac{1}{\sqrt{-b}}\partial_\nu\left(\sqrt{-b}\, t^{*\underline{\mu\nu}}\right) \\ &= -\frac{1}{2\dfrac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{F}}}\left\{ 2\, t^{*\underline{\mu\nu}}\partial_\nu\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{F}}\right) + t^{\mu\nu}\partial_\nu\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial \mathrm{G}}\right) + \partial_\nu\left(\sqrt{-b}\, p^{*\mu\rho}\right)\right\}. \end{aligned}$$

Dans ce cas (b), c'est donc la divergence du champ $t^{*\underline{\mu\nu}}$ qui sert à définir le courant.

Application au cas de la solution statique ` symétrie sphérique ([3]). — *Cas a.* — j^μ se réduit alors à j^4

$$4\pi j^4 = \frac{1}{\sqrt{-a}}\partial_1\left(\sqrt{-a}\, s^{\underline{41}}\right) = \frac{1}{\sqrt{-\gamma}}\partial r\left(\sqrt{-\gamma}\,\gamma^{44}\gamma^{11}\varphi_{41}\right) = \frac{2}{r\left(1+\dfrac{k^2}{r^4}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1+\dfrac{r^4}{k^2}\right)^{\frac{3}{2}}},$$

d'après les valeurs des γ, $\gamma^{\mu\nu}$ et $\varphi_{\mu\nu}$ déduites de la solution de A. Papapetrou ([3]) Le calcul de l'intégrale d'espace conduit à une valeur finie :

$$\int \rho\, dv = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} b j^4 \sqrt{-a}\, dv = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e r^2 \sin\theta}{2\pi r_0^3 \left(\dfrac{r}{r_0}\right)\left(1+\dfrac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{3}{2}}}\, d\varphi\, d\theta\, dr = e$$

en posant $k = e/b = r_0^2$.

La libre densité de charge j^μ, définie en fonction des champs par (2), correspond à une charge totale finie quand on l'intègre dans tout l'espace. Avec le choix de la métrique $a_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu}$, ce sont donc bien les quantités $p^{14} = (\sqrt{g/\gamma})\, f^{14}$ et $s_{14} = \varphi_{14}$ qu'il faut lier au « cas électrique ».

Cas b. — La libre densité de charge sera ici $4\pi\sqrt{-b}\, i^4 = \partial_1\left(\sqrt{-b}\, t^{*\underline{14}}\right)$. Mais $t^{*\underline{14}}$ est lié à la composante $t_{\underline{23}} = b_{22} b_{33} t^{23} = \sqrt{\dfrac{g}{h}}\, h_{22} h_{33} f^{23}$. Il faudrait donc ici associer le champ électrique aux composantes f^{23} et φ_{23} (et non aux composantes f^{14} et φ_{14} comme dans le cas a). De nombreux auteurs considèrent qu'il

([3]) *Proc. Roy. I. Acad.*, 52, (A), 1948, p. 69.

est avantageux de faire cette convention ([4]). Mais la solution statique à symétrie sphérique calculée dans ce cas par Wyman ([5]) n'a pas un sens physique acceptable si l'on impose les conditions aux limites dites « conditions fortes ».

En définitive, dans le cas particulier de la solution statique à symétrie sphérique, si l'on associe le champ électrique aux composantes φ_{14} et f^{14}, et si l'on définit la métrique par le tenseur $a_{\mu\nu}=\gamma_{\mu\nu}$, il est possible d'avoir un champ qui reste fini à l'origine et d'assimiler les sources à une distribution libre et continue de charge dont l'intégration sur tout l'espace reste finie.

Au contraire, si l'on définit la métrique par le tenseur $b^{\mu\nu}=\sqrt{\frac{h}{g}}h^{\mu\nu}$, on doit lier le champ électrique aux composantes φ_{23} et f^{23} et déterminer une solution à symétrie sphérique ayant un sens physique acceptable.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'accrochage du tube dit « Carcinotron* M ». Note (*) de M. **Georges Mourier**, présentée par M. Camille Gutton.

Dans une Note antérieure ([1]) on a décrit un nouveau tube oscillateur à champ magnétique transversal susceptible d'être accordé électroniquement dans une bande large, le carcinotron M. Ce tube à onde progressive est caractérisé par le fait que l'énergie H. F. se propage en sens inverse de la vitesse de phase et du faisceau et est prélevée au voisinage du canon électronique.

On a alors donné le résultat d'un calcul sur le courant d'accochage I_a. On se propose ici de déterminer le temps d'accrochage de ce tube. En effet, si le courant I est supérieur à I_a, le signal initial de fréquence ω contenu dans le bruit d'agitation croît d'abord exponentiellement puis tend vers une limite. C'est la raison de cette croissance que nous cherchons.

On a le droit de faire un calcul en petits signaux à l'aide d'un bilan d'énergie ([2]); l'énergie cédée par le faisceau est utilisée à deux fins : une partie est propagée par la ligne vers la sortie U. H. F. tandis que l'autre sert sur place à accroître l'énergie emmagasinée. On en rend compte dans le calcul en donnant une valeur complexe à la pulsation.

Si la ligne à retard est parfaitement adaptée aux deux extrémités, comme il est souhaitable, et en négligeant les effets de la charge d'espace, on trouve les résultats suivants :

([4]) A. Einstein, *Sitz. Ber. d. Preuss. Akad.*, 1925, p. 414; G. Bandyopadhyay, *Nature*, **167**, 1951, p. 648; E. Schrödinger et A. Papapetrou, *Nature*, **168**, 1951, p. 40.

([5]) *Canad. J. Math.*, 2, 1950, p. 427.

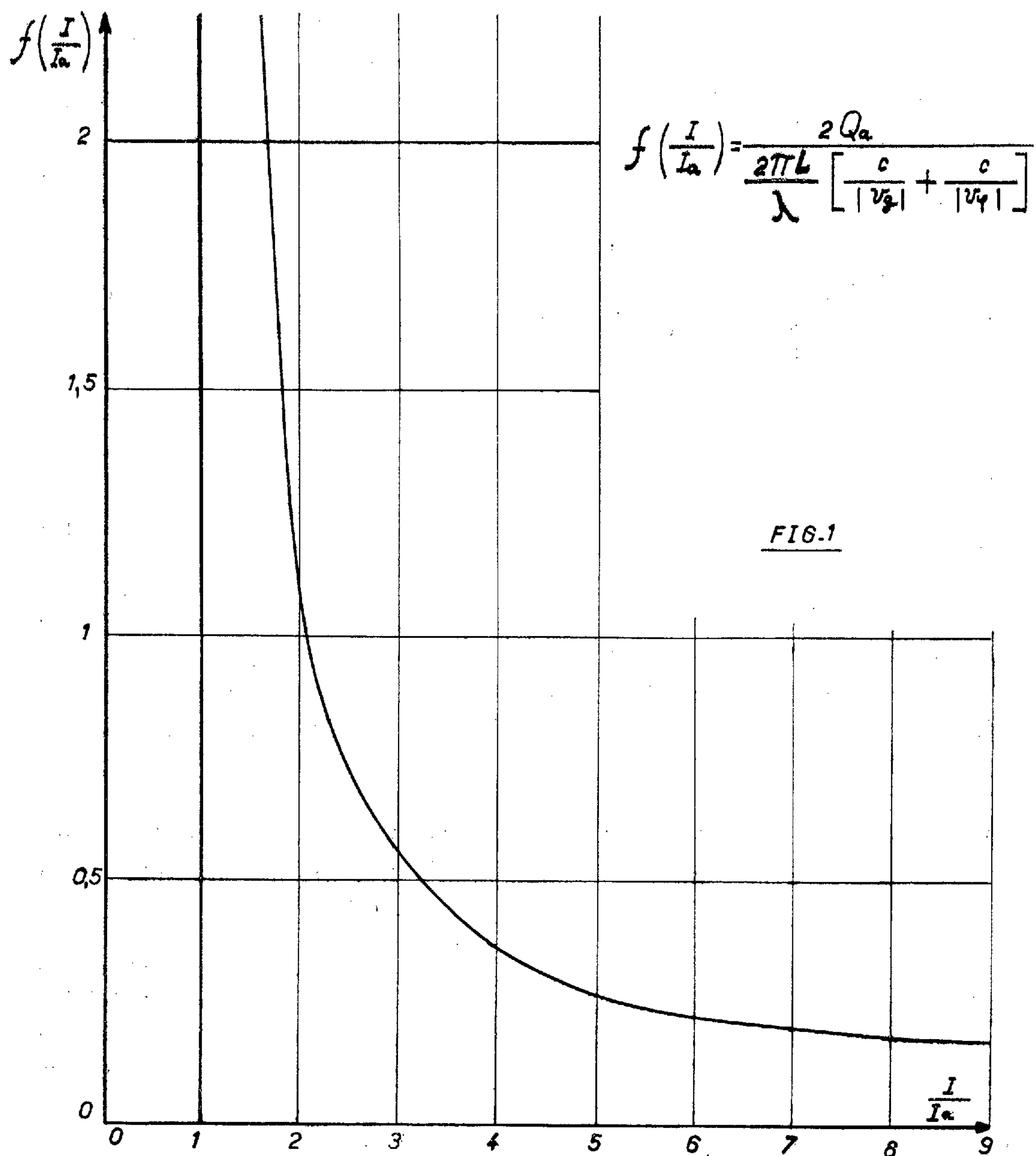
(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) P. Guénard, O. Doehler, B. Epsztein et R. Warnecke, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 236.

([2]) J. Brossart et O. Doehler, *Ann. Radioélec.*, 1948, p. 388.

1. Le tube reste pendant l'accrochage à la fréquence pour laquelle la vitesse de phase est égale à celle des électrons, comme dans le cas où $I = I_a$.

2. Le signal dans le tube se présente sous forme de deux ondes de même fréquence et de constantes de propagation voisines, le point d'entrée du faisceau



coïncidant avec un zéro pour le battement entre les courants H. F. des deux ondes, le point de sortie avec un zéro pour le battement entre les champs électriques.

Si $I = I_a$, la différence de phase entre les deux ondes varie de π le long du tube. Elle croît avec le courant. Dans le premier cas, la sortie H. F. du tube coïncide avec un maximum du champ électrique. Au contraire pour un courant extrêmement grand, l'entrée du tube coïncide presque avec un minimum du champ électrique.

Il semble que cet état de choses soit seulement lié à l'accumulation de l'énergie dans le tube et doive changer lorsque le tube entre dans le régime de grands signaux; au régime saturé, la sortie H. F. se trouverait dans un maximum de champ électromagnétique, comme dans le cas $I = I_a$.

3. Définissons un coefficient de « surtension d'accrochage » Q_a tel que la puissance varie comme

$$P = P_0 e^{\frac{\omega t}{Q_a}} \tag{1}$$

On obtient Q_a en fonction de la longueur L du tube, de la longueur d'onde de fonctionnement λ, de la vitesse des électrons v_e, de la vitesse de groupe v_g et de I/I_a :

$$Q_a = \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{\left|\frac{c}{v_g}\right| + \left|\frac{c}{v_\varphi}\right|}{2} f(I/I_a). \tag{2}$$

Les valeurs de $f(I/I_a)$ sont données sur la figure 1. L est la longueur de la ligne à retard, λ la longueur d'onde dans le vide, v_g la vitesse de groupe, v_φ la vitesse de phase.

Le temps d'accrochage est d'autant plus court que Q_a est plus faible. Q_a est une fonction décroissante du courant, proportionnelle à la somme des temps nécessaires aux électrons et à l'énergie pour traverser le tube.

Ces valeurs de Q_a sont légèrement plus grandes que pour un magnétron donnant la même puissance à la même fréquence, mais on a montré que l'on obtient des valeurs plus faibles si l'on tient compte de la charge d'espace.

ÉLECTRONIQUE. — *Influence des effets de la charge d'espace sur le courant d'accrochage d'un oscillateur « carcinotron » type magnétron.* Note (*) de M. **Bernard Epsztein**, présentée par M. Camille Gutton.

Lorsqu'un faisceau électronique se déplace au voisinage d'une ligne à structure périodique, il est possible d'obtenir une oscillation dont la fréquence est réglable par variation de la vitesse longitudinale du faisceau; cette oscillation est due au fait que l'énergie haute fréquence se propage en sens inverse de l'harmonique d'espace avec lequel le faisceau est en interaction ([1]), ([2]), ([3]), ([4]).

(*) Séance du 17 janvier 1955.

([1]) B. Epsztein, Demande de brevet français numéro provisoire 608.149 du 13 avril 1954.

([2]) P. Guénard, O. Doehler, B. Epsztein et R. Warnecke, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 236.

([3]) R. Warnecke, P. Guénard et O. Doehler, *L'Onde électrique*, avril 1954.

([4]) R. Warnecke, *Annales de Radioélectricité*, 9, n° 36, avril 1954.

En ce qui concerne la structure dans laquelle les électrons se déplacent sous l'influence d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et orthogonaux à la direction du faisceau (*fig.* 1), structure connue

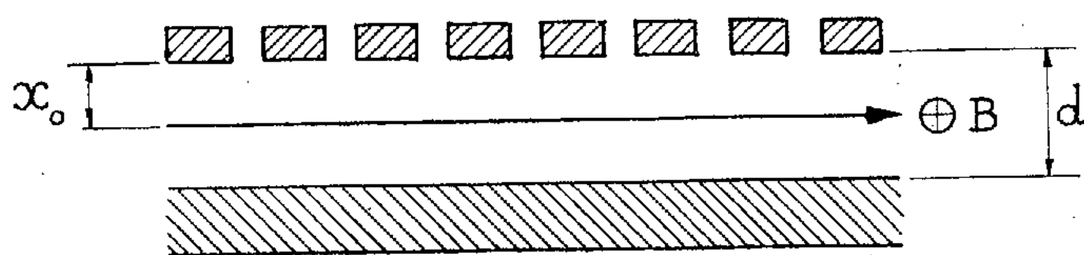


Fig. 1.

sous le nom de « carcinotron M », les références ([2]) et ([3]) contiennent une formule donnant le courant d'accrochage en fonction des différents paramètres. Cette formule est la suivante :

$$I_a = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{V}{R(x_0)L^2} \frac{\text{th}\frac{\omega x_0}{v_e}}{\frac{\omega d}{v_e}}, \tag{1}$$

où I_a est le courant d'accrochage, $v_e = (V/Bd)$ la vitesse d'entraînement du faisceau sous l'action du champ magnétique B et du champ électrique V/d, $R(x_0)$ la résistance de couplage au niveau de x_0, L la longueur de la ligne et x_0 la distance moyenne du faisceau à la ligne.

L'expérience n'a pas confirmé l'exactitude de cette formule, les courants d'accrochage mesurés étant largement inférieurs à ceux prévus même avec les hypothèses les plus favorables.

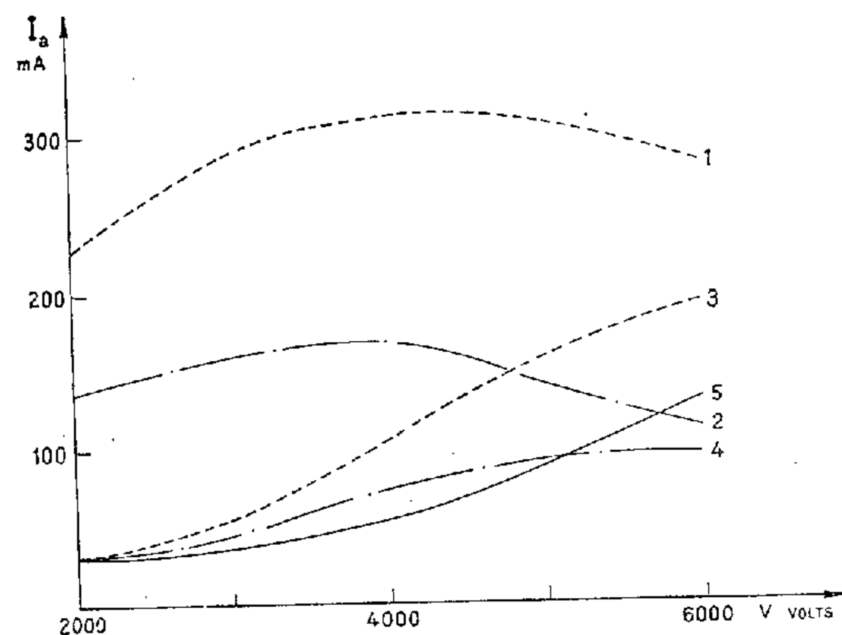


Fig. 2.

L'écart entre la théorie et l'expérience a été attribué au fait que l'on a négligé les effets de la charge d'espace. Les calculs ont été repris en supposant l'existence d'un faisceau en équilibre sous l'influence des champs électriques et magnétiques appliqués et de son propre champ de charge d'espace continue.

On considère alors le champ haute fréquence comme composé de deux parties : d'une part le champ de la ligne que l'on assimile en première approximation au champ calculé en l'absence de charge d'espace et d'autre part le champ dû aux renflements du faisceau, renflements que l'on remplace par des charges superficielles équivalentes; cela revient à négliger la modulation du faisceau en densité. Le champ total intervient dans les équations de mouvement. Par contre, seul le champ de la ligne a une action résultante dans les échanges d'énergie faisceau-ligne.

On obtient ainsi une équation déterminant les constantes de propagation. On introduit ces dernières dans les conditions initiales, c'est-à-dire courant alternatif nul à l'entrée de l'espace d'interaction et champ nul sur la ligne à la sortie de l'espace d'interaction. L'équation obtenue donne le courant d'accrochage en fonction des divers paramètres. Cette équation est transcendante et on la résout par approximations successives. En posant

$$\gamma_0^2 = \frac{I_a d}{V} \frac{\omega}{\varphi_e} R(x_0) \coth \frac{\omega x_0}{\varphi_e}$$

le calcul donne, pour la première approximation :

$$\gamma_0 L \left[1 + \frac{3}{32} \frac{M_0}{\varepsilon_0} \frac{C^2}{\varphi_e^2} \frac{d^2 I_a^2}{V^2} \text{th}^2 \frac{\omega x_0}{\varphi_e} \left(\frac{\omega}{\varphi_e \gamma_0} \right)^2 \right] = \frac{\pi}{2}. \tag{2}$$

La comparaison des valeurs de I_a tirées des formules (1) et (2) avec des valeurs relevées expérimentalement est représentée sur la figure 2 où I_a est fonction de V. Les courbes 1 et 2 sont calculées d'après la formule (1) pour des trajectoires électroniques respectivement rectiligne et cycloïdale. Les courbes 3 et 4 sont déduites de la formule (2) pour les mêmes trajectoires. La courbe 5 est expérimentale. On peut constater que l'accord obtenu est satisfaisant.

On peut rapprocher l'effet obtenu du phénomène connu sous le nom d'effet diocotron ([5]), ([6]) (amplification due à la charge d'espace dans les tubes à champs croisés).

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Caractère quadratique des inconvénients des chutes de tension d'un réseau de distribution.* Note de M. **Pierre Ailleret**, présentée par M. Georges Darrieus.

L'irrégularité de la tension d'un réseau de distribution à basse tension est une gêne pour l'ensemble des usagers. Il est bien reconnu qu'il est trop sommaire de caractériser la qualité du service par la chute de tension maximum

---

([5]) R. Warnecke, O. Doehler et D. Bobot, *Ann. Radioélectr.*, 5, n° 22, octobre 1950, p. 279-292.

([6]) P Guénard et H. Huber, *Ann. Radioélectr.*, 7, n° 30, octobre 1952, p. 252-278.

chez l'usager le plus mal desservi, mais on ne sait pas quelle est la fonction de l'écart de tension dont la somme étendue à toutes les puissances des consommateurs caractérise l'inconvénient de la chute de tension.

Le raisonnement suivant établit que l'inconvénient est proportionnel au carré de l'écart de tension, sous la réserve qu'une certaine condition soit remplie, qui l'est d'ailleurs en pratique :

Un appareil d'utilisation dépend de plusieurs paramètres constructifs a, b, c, ... (Par exemple pour une lampe, longueur et diamètre du filament, pour un moteur diamètre, longueur, induction, densité de courant, etc.)

L'utilité économique de l'appareil, sa dépense en énergie et sa dépréciation (résultant du coût et de la durée de vie) sont tous trois fonction de a, b, c, ... et de la tension U que l'on applique à l'appareil.

Donc le gain économique pour l'usager (utilité — coût de l'énergie — dépréciation est une fonction $E(abcU)$.

Si l'appareil doit être mis sur un réseau à tension constante U_0, on obtiendra le gain économique maximum en déterminant $a_0 b_0 c_0$ par les conditions

$$\frac{\partial}{\partial a} E(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial b} E(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial c} E(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0.$$

Supposons maintenant qu'on utilise l'appareil ainsi déterminé $a_0 b_0 c_0$ à la tension $U_0 + \Delta U$.

Le gain économique devient $E(a_0 b_0 c_0 U_0 + \Delta U)$.

La variation du gain (c'est-à-dire au signe près la gêne causée par la variation de tension est

$$E(a_0 b_0 c_0 U_0 + \Delta U) - E(a_0 b_0 c_0 U_0) = \Delta U \frac{\partial}{\partial U}(a_0 b_0 c_0 U_0) + \frac{1}{2}(\Delta U)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial U^2}(a_0 b_0 c_0 U_0) + \ldots.$$

Le terme en ΔU n'est pas nul en général, ce qui prouve que l'on ne pourrait pas démontrer le caractère quadratique de la gêne sans faire intervenir les caractéristiques constructives de l'appareil.

Mais il est bien nul si les équations qui caractérisent l'adaptation du matériel à la tension U_0 :

$$\frac{\partial}{\partial a} E(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial b} E(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial c} E(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0$$

entraînent l'équation $(\partial E/\partial U)(a_0 b_0 c_0 U_0) = 0$.

Cette condition signifie que si l'on change un peu U_0 et si l'on adapte les caractéristiques constructives de l'appareil à la nouvelle tension, l'avantage économique E reste le même, donc la dérivée totale dE/dU est nulle. En effet, on peut alors écrire

$$\frac{\partial E}{\partial a} da + \frac{\partial E}{\partial b} db + \frac{\partial E}{\partial c} dc + \frac{\partial E}{\partial U} dU = 0.$$

Quand les trois premières dérivées partielles sont nulles, la troisième l'est aussi.

Cette condition $dE/dU = 0$ veut dire que l'appareil n'est pas plus favorable à construire pour une tension un peu plus élevée ou un peu moins élevée.

Ainsi la gène des variations de tension ne serait pas quadratique en basse tension pour un moteur très puissant qui manifestement se construirait moins bien pour 127-220 V que pour une tension plus élevée. Mais pour l'ensemble des matériels des usagers des réseaux basse tension la valeur de la tension de distribution peut varier dans de larges limites sans devenir moins favorable pour les usagers, ce qui montre que dE/dU est sensiblement nul.

Donc la qualité d'une distribution peut s'évaluer par la somme des carrés des écarts de tension des divers usagers pondérés par la puissance de chaque usager, au lieu d'être estimée par la chute de tension maximum comme on l'a fait jusqu'ici. Ceci permet en particulier de comparer plusieurs structures de réseaux à égalité de qualité de desserte des usagers. Il est d'ailleurs facile de construire des appareils qui intègrent dans le temps le carré de l'écart de tension par rapport à sa valeur nominale.

SPECTROSCOPIE. — *Dispositif simple pour la production du spectre continu de Lyman dans l'ultraviolet lointain.* Note de M. **Jacques Romand**, Mlle **Germaine Balloffet** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les auteurs décrivent un dispositif très simple pour la production du spectre continu de Lyman. Les caractéristiques de la décharge, et en particulier l'absence de gaz de remplissage, confirment le rôle primordial de la vapeur du matériau constituant le capillaire dans l'émission du spectre continu.

On sait que la décharge condensée de Lyman dans un capillaire contenant un gaz à basse pression est la seule source [1] donnant un spectre continu couvrant tout l'ultraviolet lointain (du moins jusqu'à quelques centaines d'angströms). Différentes réalisations pratiques de cette source

---

(1) A l'exception des radiations émises par les électrons accélérés de grande énergie (P. L. Hartman et D. H. Tomboulian, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1577).

ont été décrites ([2]), ([3]), les solutions proposées tendant en général à faciliter le remplacement du capillaire, éviter une projection trop abondante de particules et réaliser une pression convenable de gaz dans la source. Dans toutes ces sources le capillaire est vu « en bout ».

Or, nous avons montré précédemment ([2]), ([4]) que dans une décharge de Lyman classique la vapeur du capillaire joue un rôle important. D'autre part on sait que l'on peut produire une décharge « glissante » sur isolant ([5]) ou semi-conducteur dans le vide sous des potentiels modérés et qu'une telle décharge est même utilisée avec succès comme source de spectre de raies dans l'ultraviolet lointain ([6]). Nous avons donc pensé qu'il serait possible de produire un spectre continu par une décharge glissante sans la présence, souvent gênante, d'un gaz de remplissage.

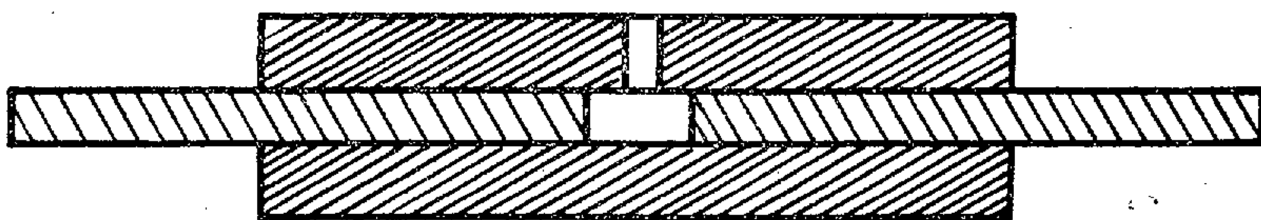


Fig. 1.

Le dispositif que nous avons expérimenté jusqu'ici comprend un tube capillaire dans lequel les deux électrodes métalliques sont enfilées, l'observation étant faite perpendiculairement à l'axe par un trou latéral (*fig.* 1). L'ensemble est disposé dans une chambre à étincelles ordinaire dans laquelle on maintient le vide en permanence au moyen d'une pompe à diffusion. *A l'origine de la décharge il n'y a donc pas de gaz dans le capillaire.* Nous avons utilisé des capillaires de 2 mm de diamètre intérieur avec un trou latéral de 1,5 mm. Les électrodes étaient en fer et nous avons fait varier leur écartement de 2 à 7 mm. Le circuit d'alimentation comportait un condensateur (0,25 à 0,75 μF) chargé, par l'intermédiaire d'un kénotron à une tension ne dépassant pas 25 000 V. Un éclateur rotatif (dans l'air) appliquait brusquement la tension aux électrodes. La décharge était oscillante.

Dans ces conditions on observe une luminosité très brillante dans le capillaire et le trou latéral ainsi qu'un dard très intense sortant de ce trou. Il faut 10 à 50 décharges pour enregistrer photographiquement un

([2]) J. Romand, *Ann. Phys.*, 4, 1949, p. 538 et suivantes (on y trouvera des références aux travaux antérieurs).

([3]) W. R. S. Garton, *J. Sc. Instr.*, 30, 1953, p. 119.

([4]) J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, 225, 1947, 574.

([5]) P. H. Gleichauf, *J. Appl. Phys.*, 32, 1951, p. 535 et 766.

([6]) B. Vodar et Mlle N. Astoin, *Nature*, 166, 1950, p. 1029.

spectre de densité convenable dans la région 1000-2 000 Å avec un réseau en incidence normale de 570 traits/mm et 1 m de rayon. Le spectre obtenu (*fig.* 2) comprend un spectre continu dont les variations en fonction des

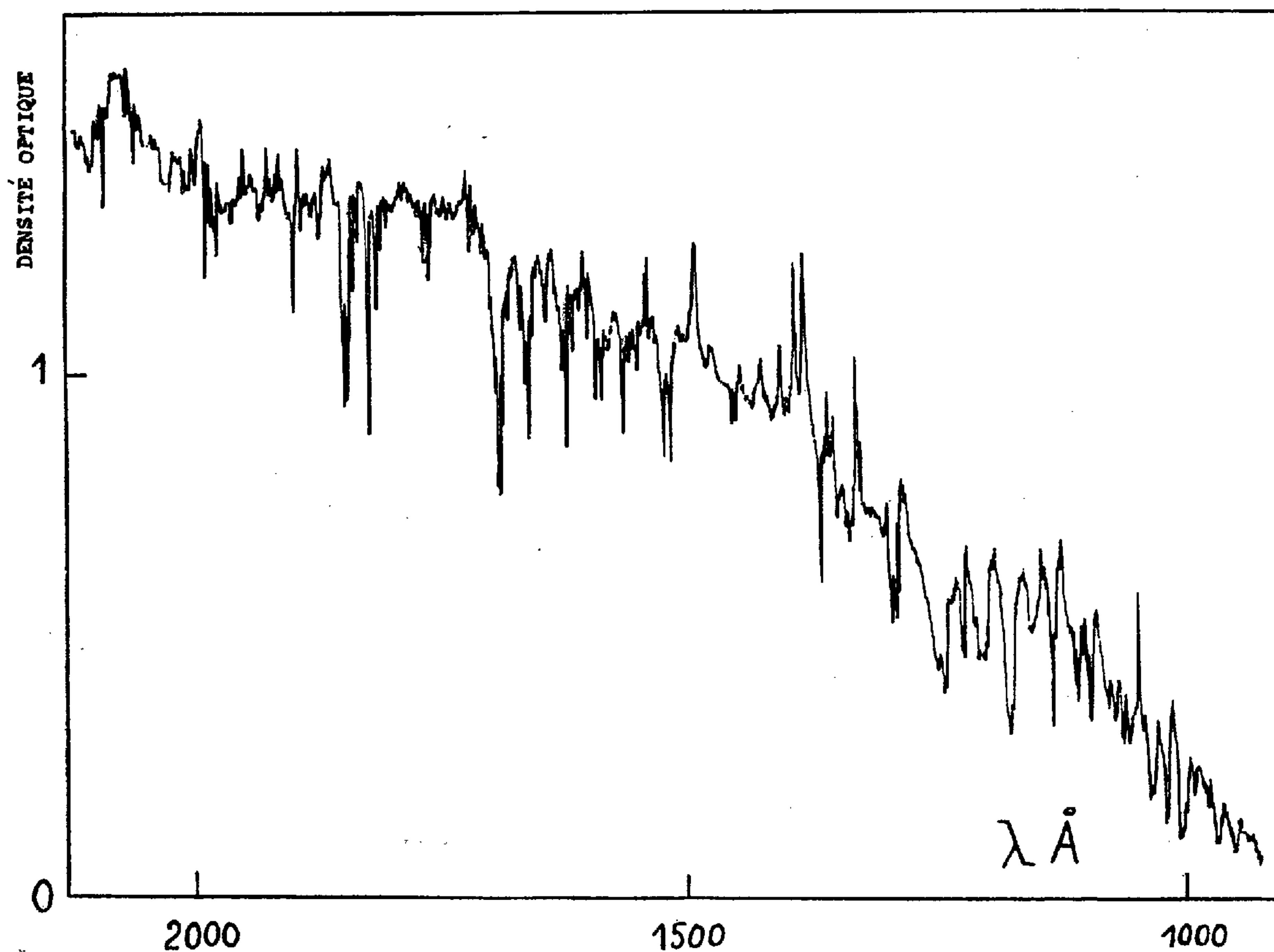


Fig. 2.

paramètres (nature du matériau du capillaire, densité de courant) sont conformes aux observations antérieures sur la décharge de Lyman classique [*voir* (2) pour la bibliographie]. On retrouve également un spectre de raies d'émission du matériau constituant le capillaire (silicium et bore pour le pyrex) ainsi qu'un spectre d'absorption dû au matériau du capillaire (silicium en particulier) et surtout à l'oxygène vers les courtes longueurs d'onde. La densité de courant nécessaire pour faire apparaître le spectre continu est plus grande pour un capillaire en alumine que pour un capillaire en pyrex (plus volatil) : la présence de la vapeur du capillaire est donc nécessaire pour l'émission du spectre continu.

Nous remarquerons les avantages pratiques de cette source : utilisation d'une chambre à étincelles normale, absence de gaz de remplissage, remplacement facile du capillaire. Une comparaison quantitative de l'intensité

lumineuse de cette source par rapport à celle de la décharge de Lyman classique n'a pas encore été faite. La limitation du spectre continu vers 1000 Å est peut-être due à la faible profondeur optique de la source; nous envisageons actuellement une autre disposition des électrodes.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de l'émétique ordinaire et des complexes tartroantimonieux par spectrographie infrarouge* (7-15 μ). Note de MM. **Jean Lecomte** et **Maurice Girard**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude des spectres d'absorption infrarouges, entre 7 et 15 μ, de l'émétique ordinaire ou déshydraté, de « l'anhydride tartroantimonieux », de son sel pyridiné et de son ester éthylique, à l'état de poudre, permet d'apporter, sur la structure de ces composés, des conclusions nouvelles qui sont, en particulier, en accord avec les conclusions de la cryoscopie.

La constitution de l'émétique ordinaire, ou antimoniotartrate acide de potassium, $C_4H_4O_7SbK.1/2\,H_2O$, est encore mal connue, malgré la somme des travaux consacrés à son étude. Aucune des formules proposées pour le représenter ne peut expliquer l'ensemble des propriétés si particulières de ce composé.

Ainsi, les méthodes physiques ou chimiques, utilisées jusqu'alors, ne suffisent pas pour discerner si la molécule d'eau, perdue réversiblement par chauffage de l'émétique à 170°C, représente de l'eau de constitution ou de cristallisation.

Nous avons entrepris, entre 7 et 15 μ environ, avec un spectrographe Perkin-Elmer à prisme de chlorure de sodium, au moyen de substances en poudre, l'étude des formes hydratée et anhydre de l'émétique, de « l'anhydride tartro-antimonieux », de l'antimoniotartrate de pyridine, dans le but d'obtenir des renseignements sur la nature de certaines liaisons à l'intérieur de la molécule, et sur le caractère acide si spécial de l'émétique ordinaire. Nous réservons pour une publication ultérieure les résultats concernant une série de tartrates de bismuth et d'autres complexes métalliques de l'acide tartrique et de l'antimoine.

1. Rappelons, suivant les très nombreux exemples donnés par l'un de nous en collaboration avec Cl. Duval, que le groupement carboxyle ionisé se traduit par l'apparition de deux très fortes bandes d'absorption dans la région entre 1350 et 1600 cm^{-1} environ (vibrations de valence symétrique et antisymétrique), et par une autre bande généralement bien marquée entre 800 et 900 cm^{-1} (vibrations de déformation). Ces zones d'opacité sont absentes, ou présentent un tout autre caractère, s'il existe un groupement $C=O$, qui se traduit, de la manière la plus nette, par une très forte absorption vers 1700 cm^{-1} environ.

La comparaison du spectre infrarouge de l'émétique avec ceux des tartrates

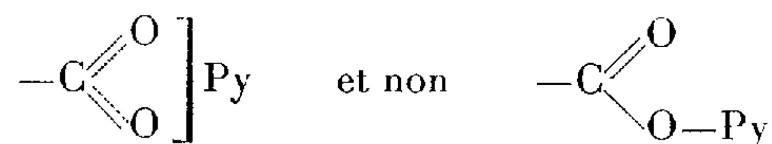
métalliques permet de trouver de nombreuses analogies caractérisant la présence du groupement carboxyle ionisé. Par contre, le manque de bande vers 1700 cm^{-1} *indique qu'il n'existe pas de liaison* $C = O$ *dans l'émétique.* Ce résultat fondamental permet d'écarter certaines structures proposées antérieurement pour tenir compte de l'acidité de l'émétique en solution aqueuse.

2. Un autre fait très important réside dans *la similitude presque parfaite* du spectre infrarouge de l'émétique cristallisé, du produit chauffé à 100°C (perte de 1/2 H_2O), et du produit chauffé à 170°C (perte, en plus, de 1 H_2O). On confirme ainsi, d'une part, les résultats de la cryoscopie ([1]), prouvant qu'il n'y a pas lieu de doubler le poids moléculaire de l'émétique pour exprimer dans la formule chimique par un nombre entier la proportion d'eau contenue dans ce composé. On peut également par spectrographie infrarouge, affirmer que *la molécule d'eau perdue par l'émétique à* 170°C, *ne fait pas partie constitutionnellement du complexe.* Elle concourt seulement à la formation de cristaux — l'émétique déshydraté est amorphe aux rayons X — mais qu'elle n'intervient pas dans les propriétés de la solution aqueuse. L'explication semble, en effet, difficile à trouver, qu'une molécule d'eau puisse donner une acidité à l'émétique, tout en modifiant aussi faiblement son absorption infrarouge.

3. *L'émétique possède sûrement un et très probablement deux groupements carboxyles ionisés.* — Cette constatation apporte une nouvelle preuve de l'union de l'antimoine à l'un des carboxyles tartriques. Elle montre, en outre, que le caractère acide de l'émétique ne provient pas d'un groupement carboxyle libre, impossible à déceler sur le spectre infrarouge de cristaux d'émétique, comme sur celui d'une solution dans l'eau lourde. (Ainsi que l'ont montré, en particulier, H. Lenormant et E. R. Blout, le recours comme solvant, à D_2O, au lieu de H_2O, élimine une très forte bande dans la région de 1660 cm^{-1}, particulièrement gênante pour le présent problème et, par suite de la diminution de l'absorption générale permet d'obtenir des spectres utilisables).

4. Le spectre du dérivé pyridiné cristallisé, obtenu à partir « d'anhydride tartroantimonieux » confirme pleinement notre observation cryoscopique antérieure ([1]).

Il s'agit ici d'un sel :



Ce sel, étant comparable à l'émétique, représente donc un antimoniotartrate de pyridine.

5. La dénomination « anhydride tartroantimonieux » pour le composé $C_4H_3O_6Sb$ ([2]) semble pouvoir conduire à des confusions. La fonction

([1]) M. Girard et M. Barboux, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 962.
([2]) J. Bougault, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 585.

anhydride d'acide se caractérise en effet, dans la série aliphatique, par deux maxima d'absorption l'un vers 1800-1825 et l'autre vers 1740-1760 cm^{-1} (une conjugaison pouvant amener un abaissement de 20 à 40 cm^{-1}). Or ces régions ne correspondent pas à une absorption, avec le composé envisagé. Ce dernier présente, par contre, des bandes vers 1690 et 1756 cm^{-1}, qui signifieraient l'existence d'une énorme perturbation par l'antimoine relativement aux maxima caractéristiques de la fonction anhydride. Le spectre infrarouge conduirait plus vraisemblablement à envisager l'existence d'une fonction acide et d'un carboxyle ionisé; dans tous les cas, les résultats se montrent totalement différents de ceux de l'émétique.

Signalons, par contre, l'identification parfaite du groupement ester éthylique dans le produit préparé par J. Bougault (3).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la diffusion de l'uranylcarbonate de sodium dans les plaques photographiques nucléaires*. Note (*) de MM. **Roger Desprez** et **Max Morand**, présentée par M. Eugène Darmois.

On décrit une technique expérimentale qui permet d'étudier la diffusion d'ions traceurs α en solution aqueuse dans les couches épaisses d'émulsion nucléaire à l'état humide.

On a très souvent utilisé la technique d'imprégnation pour étudier à l'aide des plaques photographiques des réactions nucléaires mettant en jeu des noyaux cibles différents de ceux qui composent la couche sensible. D'autre part, les opérations de développement et de fixage des images latentes créées par les particules ionisantes nécessitent des séjours plus ou moins longs dans les différents bains du traitement photographique. Divers chercheurs ont donc été amenés à mesurer soit la quantité de matière absorbée par la couche sensible, dans certaines conditions de pH et de concentration (1), soit la vitesse de pénétration des ions révélateurs dans les couches très épaisses (2).

Nous avons cherché à étudier comment s'effectue la pénétration d'ions traceurs α dans les couches épaisses. Pour cela, nous avons utilisé la technique expérimentale suivante. Des feuilles d'émulsion sans support de verre

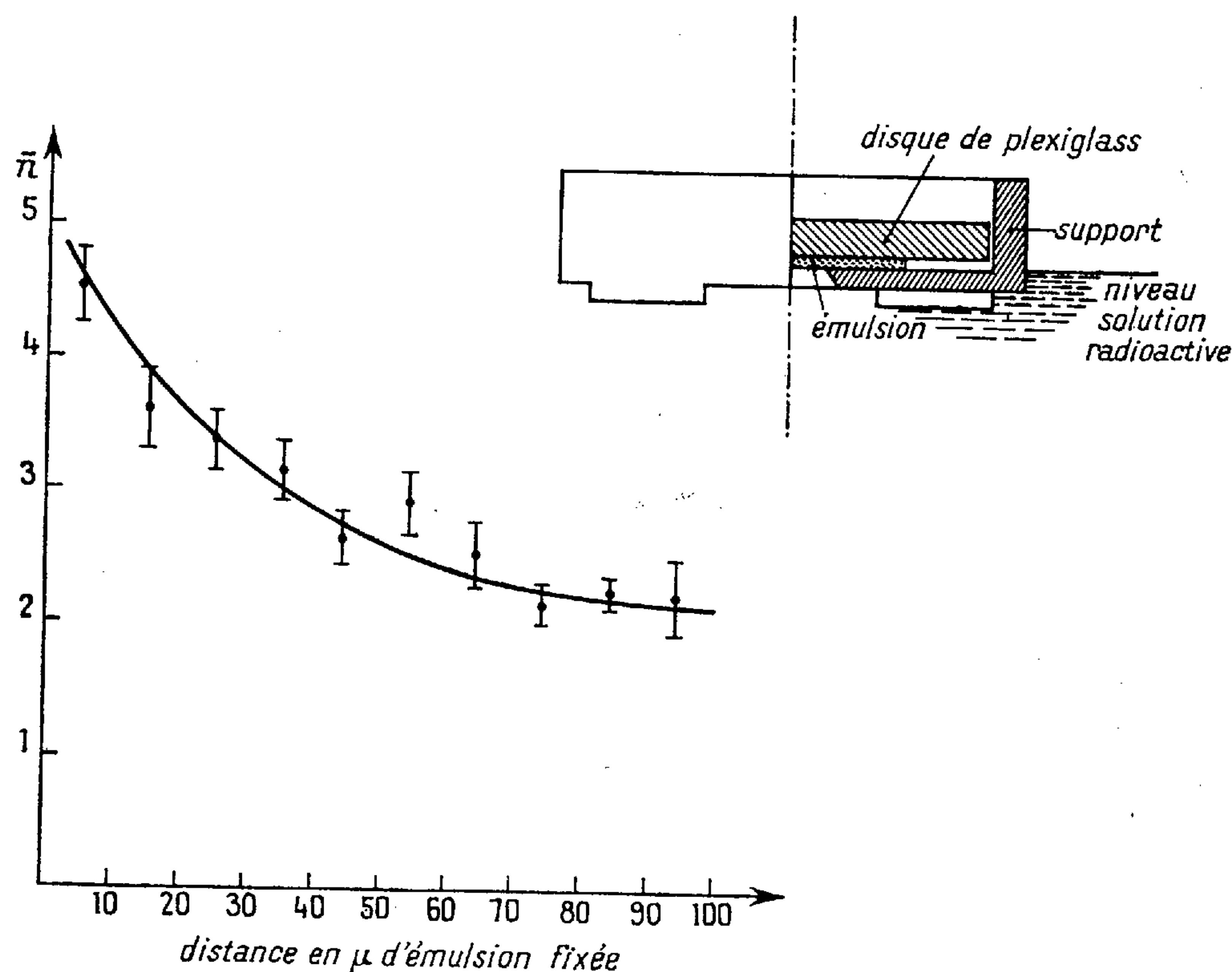
(3) J. Bougault, *J. Pharm. Chim.*, **23**, 1906, p. 321 et 465.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

(1) E. Broda, *Nature*, **160**, 1947, p. 231; E. Broda, *J. Sc. Instrum.*, **24**, 1947, p. 136; E. Picciotto, *Bull. Cent. Phys. Nucl. Univ. Bruxelles*, n° 4, 1948; L. Vigneron et M. Bogaardt, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 283.

(2) A. D. Dainton, A. R. Gattiker et W. O. Lock, *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 396; A. J. Herz, *J. Sc. Instrum.*, **29**, 1952, p. 15 et 60.

(Ilford C_3, coulée Z 5259, dimensions : 25 × 19 × 0,2 mm³) ont été immergées pendant 140 mn dans l'eau distillée à 18° C. Au cours de cette immersion, leur longueur et leur largeur augmentent d'environ 50 %, leur épaisseur devient ∼ 0,7 mm. On place deux feuilles l'une sur l'autre de manière à former un parallélépipède (de 1,4 mm d'épaisseur), qu'on dispose dans un support à symétrie cylindrique (croquis). Une plage circulaire (1 cm de diamètre) d'une des deux grandes faces du volume d'émulsion est mise en contact avec une solution radioactive, par un trou percé au fond du support qui maintient l'ensemble au niveau de la surface libre de la solution.



On réalise une bonne adhérence entre l'émulsion et le support, en recouvrant au préalable ce dernier d'un mince film de gélatine. La solution radioactive est obtenue [3] en mélangeant goutte à goutte une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à une solution de carbonate de sodium dans le rapport moléculaire de 1 à 3; elle contient $(2{,}01 \pm 0{,}02).10^{20}$ atomes d'uranium naturel par centimètre cube et son pH est de $8{,}33 \pm 0{,}07$.

Au cours de l'expérience, on constate que l'épaisseur de l'ensemble

[3] BACHELET, CHEYLAN, DOUIS et GOULETTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 19, 1952, p. 55.

varie de moins de 1 %, alors que les dimensions latérales diminuent de 4 % environ.

Au bout de 104 mn, on enlève du support les deux feuilles d'émulsion et on les développe individuellement dans l'ID 19 (25 %) à 25° C pendant 6 mn. Après fixage et lavage, elles sont déposées soigneusement sur une lamelle de verre très propre et séchées à l'abri des poussières.

Au dépouillement sous le microscope, nous n'avons retenu que les traces α individuelles dues à l'uranium et enregistrées pendant la diffusion (et la courte période de développement). Ces traces « mouillées » se distinguent très facilement des traces « sèches » qui ont été enregistrées avant l'expérience et que nous avons éliminées du comptage. Nous avons ainsi retenu au total 1681 traces dans 0,96 mm^2 de surface dépouillée dans la première plaque et 623 traces dans 0,48 mm^2 de la seconde plaque. Ces surfaces étaient choisies au voisinage de l'axe de révolution du support.

La courbe de la figure met en évidence la décroissance du nombre moyen $\bar{n}$ de traces par champ de 96.10^{-4} mm^2 et par couche d'émulsion fixée de 10 μ d'épaisseur, en fonction de la distance à la solution radioactive. Nous y indiquons également la valeur de l'erreur type, à partir du classement des traces en 10 et 5 échantillons indépendants respectivement pour la première et deuxième plaque.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électrophorèse de quelques sels d'uranyle.* Note de M. **Maurice Bachelet**, Mlle **Renée Claude** et M. **Michel Lederer**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'électrophorèse sur papier est une méthode simple et efficace pour connaître la charge électrique des ions contenus dans une solution, et par conséquent pour étudier les complexes. La technique de nos essais a déjà été signalée par l'un d'entre nous [1]. Nous utilisons une force électromotrice continue de 100 à 500 V, pour une bande de papier de 10 à 20 cm de longueur et de 2 à 3 cm de largeur. Celle-ci est humectée d'un électrolyte susceptible de complexer l'uranium qui est introduit sous forme d'une solution de perchlorate d'uranyle mélangé à l'électrolyte ou du sel d'uranyle correspondant à l'électrolyte. Cette goutte est déposée au centre de la bande de papier.

Nous avons vérifié qu'en l'absence de champ électrique il ne se produit pas de déplacement du sel d'uranyle; pour déceler sa position nous utilisons $Fe(CN)_6K_4$ qui donne une coloration brun rouge avec les sels d'uranyle. Dans certains cas il faut détruire le complexe d'uranyle formé, par un acide dilué, avant de faire agir le révélateur.

---

(1) *Actualités Scientifiques et Industrielles*, n° 1181.

Après électrophorèse de 1 à 10 h il y a déplacement de l'ion uranylique vers le pôle de signe électrique opposé.

Électrolyte ([2]).	Sel d'uranyle.	Pôle attracteur.
FH $m/10$ ou FNa $m/10$	F_2UO_2	+
ClH $2m$ ou ClKm ou ClNa $5m$	Cl_2UO_2	—
BrK m ou BrK $5m$	Br_2UO_2	—
INa m ou IK $5m$	I_2UO_2	—
CNK $2m$ ou CNK $m/10$	$(ClO_4)_2UO_2$	+
ClO_3K $m/2$ ou ClO_3Na $5m$	$(ClO_4)_2UO_2$	—
ClO_4Na m ou ClO_4Na $5m$	$(ClO_4)_2UO_2$	—
SO_3Na_2 m ou SO_3Na_2 $m/10$	$(ClO_4)_2UO_2$	+
SO_4H_2 m ou SO_4Na_2 m	SO_4UO_2	+
SO_4H_2 $m/100$	SO_4UO_2	—
SeO_3H_2 m ou SeO_3Na_2 $m/2$	$(ClO_4)_2UO_2$	+
SeO_3H_2 $m/10$	Sélénite d'uranyle ([3])	—
NO_2Na m	$(ClO_4)_2UO_2$	—
NO_2 $7m$	$(ClO_4)_2UO_2$	+
NO_3H m ou NO_3Na $8m$	$(NO_3)_2UO_2$	—
PO_4H_3 $m/10$	Phosphate d'uranyle ([3])	—
PO_4H_3 m ou PO_4K_3 $m/10$	$(ClO_4)_2UO_2$	+
Arsénite de sodium m	$(ClO_4)_2UO_2$	+
CO_3Na_2 m ou NO_3Na m	$UO_2(CO_3)_3Na_4$	+

Indépendamment de ces essais d'électrophorèse nous avons fait des études de réaction du Fe $(CN)_6K_5$ sur les sels d'uranyle mélangés aux électrolytes dans les conditions les plus favorables à la formation de complexes.

Dans les mélanges où le Fe $(CN)_6K_4$ réagit toujours nettement, l'uranium doit exister principalement sous forme de cations uranyle car pour les plus fortes concentrations en électrolyte que nous avons utilisées, nous avons observé la migration de l'uranium vers la cathode. C'est le cas des bromures, iodures, chlorates, perchlorates et nitrates dont beaucoup forment cependant des sels doubles avec le composé d'uranyle correspondant.

Dans d'autres mélanges, par une forte augmentation de la concentration de l'électrolyte, on peut inverser le sens de la migration de l'uranium qui se dirige alors vers l'anode car les anions complexes uranyliques existent en quantité supérieure à celle des cations uranyles. Cependant ceux-ci sont encore à une concentration suffisante pour réagir avec Fe $(CN)_6K_4$. C'est ce que nous observons pour les électrolytes suivants : acide sulfurique, nitrate de sodium, acide phosphorique, acide sélénieux.

En remplaçant ces deux derniers acides par leurs sels alcalins, ce qui

([2]) Le coefficient de m indique le nombre de molécules par gramme dans 1 000 g d'eau.

([3]) Produits obtenus par « dissolution » de UO_3 dans un excès d'acide correspondant.

modifie probablement la nature des anions uranyliques complexes formés, nous avons remarqué que l'uranium était dissimulé à l'action du $Fe(CN)_6K_4$ et que par électrophorèse il se dirigeait toujours vers l'anode pour les concentrations *m* et *m*/10 de l'électrolyte. Cette dernière remarque s'applique aussi aux sulfites, arsénites, carbonates et fluorures.

De nombreux sels doubles et complexes d'uranyle ont été signalés et quelquefois préparés, cependant la formation d'anions uranyl sélénieux et uranyl arsénieux n'a pas été indiquée et nous faisons actuellement des recherches pour préciser leurs formules.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la diffusion des rayons* X *aux petits angles par la cellulose* (*Ramie*) *à différents taux d'humidité.* Note de Mme **Paulette Antzenberger** et M. **Gérard Fournet**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la diffusion des rayons X aux petits angles par la ramie à différents taux d'humidité permet de suggérer un mécanisme de l'entrée de l'eau dans la cellulose.

Nous avions déjà obtenu en valeur absolue les courbes de diffusion centrale relatives à la ramie sèche et mouillée et montré que l'intensité des rayons X diffusés par la ramie mouillée était beaucoup plus élevée que celle de la ramie sèche [1].

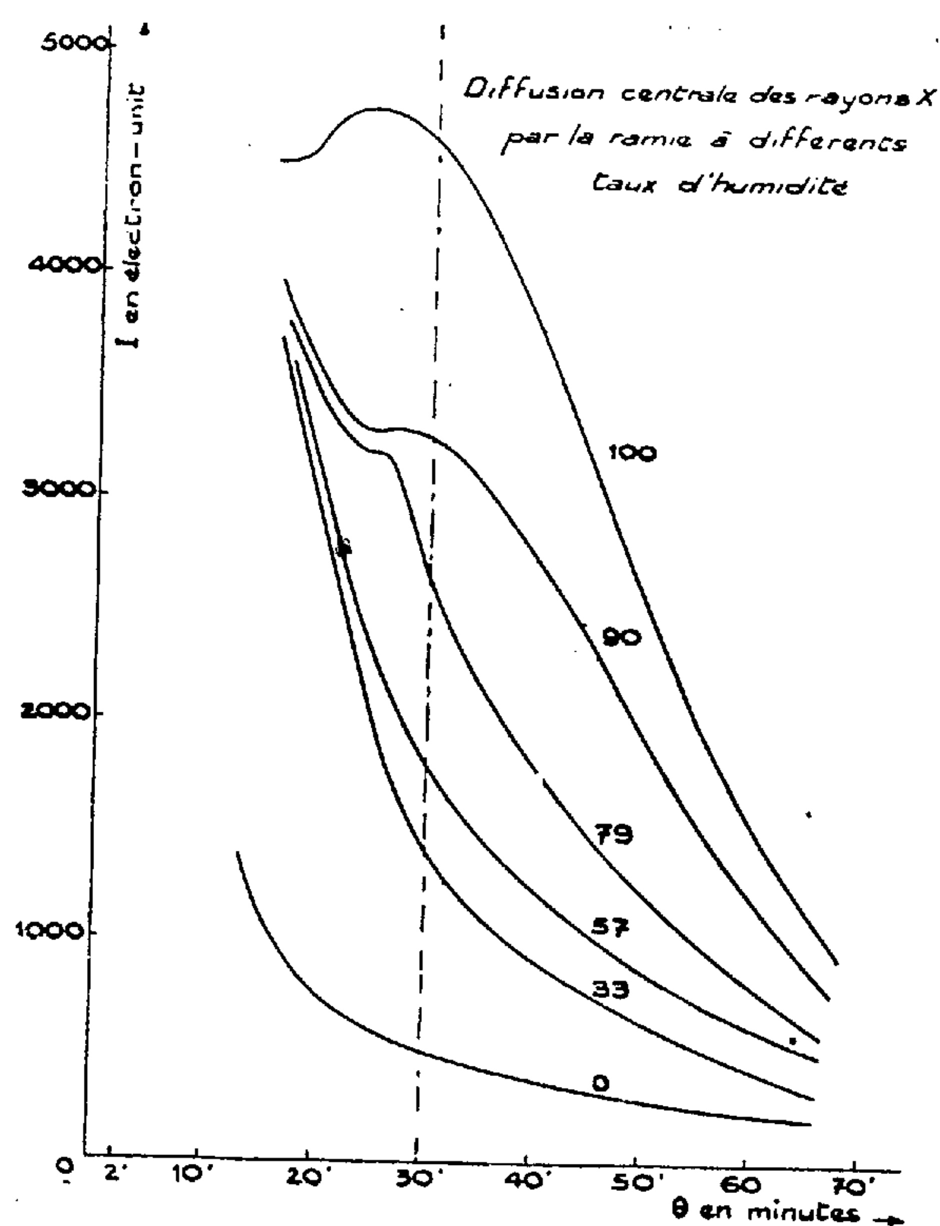
Pour essayer de connaître le mécanisme de l'accroissement de l'intensité, nous avons établi en valeur absolue les courbes correspondant à des taux d'humidité intermédiaires obtenues au moyen de solutions salines saturées : 33, 58, 79, 90 % d'humidité relative.

L'examen du réseau des courbes de diffusion centrale montre que, pour un angle donné, la valeur de l'intensité croît d'une manière continue avec le taux d'humidité. On remarque de plus que les courbes peuvent se séparer en deux types suivant leur forme. Nous dirons que les courbes relatives aux humidités 33 et 58 % pour chacune desquelles l'intensité décroît régulièrement des petits angles vers les grands appartiennent au type « ramie sèche » (0 % d'humidité relative) et que les courbes relatives aux humidités 79 et 90 % sur lesquelles apparaît la bosse déjà signalée pour la ramie à 100 % d'humidité relative appartiennent au type « ramie mouillée ».

Les faibles valeurs de l'intensité de la diffusion centrale pour 0 % d'humidité relative semblent indiquer qu'à l'état sec la matière cellulosique serait assez homogène dans le plan perpendiculaire aux fibres, sans fluctuations appréciables de la densité électronique entre régions ordonnées et moins ordonnées. C'est d'ailleurs aussi la conclusion d'un examen des bandes

(1) G. Fournet et P. Antzenberger, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 394.

d'absorption infrarouge (²), car elle montre que les écarts possibles dans l'arrangement des chaînes sont au maximum de 0,3 Å. Quand le taux d'humidité de l'atmosphère ambiante augmente et que l'eau fait gonfler les régions où l'ordre réticulaire est le moins rigoureux, les hétérogénéités de densité électronique deviennent sensibles et provoquent une diffusion plus intense (courbes à 33 à 58 %).



Dès que l'on atteint des taux d'humidité supérieurs à 70 % (2ᵉ type de courbes), l'intensité du rayonnement X diffusé croît rapidement. L'entrée de l'eau a donc provoqué des hétérogénéités importantes dans la densité électronique des fibres en examen et l'apparition d'une bosse sur les courbes suggère une régularité dans l'arrangement des fluctuations ($\lambda/2 \sin\theta \sim 100$ Å). D'après la loi de Jurin, il n'est pas impossible de penser qu'il se produise des condensations d'eau dès 75 % d'humidité relative. La succession de zones aqueuses dont la densité électronique serait au voisinage de 0,334 et de régions cellulosiques de densité minima 0,526 pourrait expliquer les grandes valeurs des intensités observées et leurs fluctuations quasi-régulières.

(²) P. Barchewitz, L. Henry et J. Chedin, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 11-12.

THERMOCHIMIE. — *Considérations théoriques et expérimentales sur l'analyse enthalpique différentielle.* Note de MM. **Charles Eyraud** et **Roland Goton**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note [1] l'un de nous a proposé une méthode calorimétrique différentielle d'étude des transformations en phase solide se produisant avec une chaleur latente appréciable. Elle consiste à soumettre l'échantillon et un corps de référence, placés dans un bloc homogène chauffant compartimenté, à un traitement thermique convenable comme dans l'analyse thermique différentielle. Mais, au lieu de laisser s'établir une différence de température entre les deux compartiments au moment de la réaction, on dissipe, par un artifice approprié, dans l'échantillon ou le témoin, selon que la réaction est endothermique ou exothermique, une énergie électrique sous forme, calorifique de manière qu'à chaque instant la différence de température reste nulle. La mesure précise de la puissance électrique en fonction du temps doit permettre de tracer une courbe dont l'intégrale représente l'énergie chimique en grandeur et en signe. Cependant certaines précautions sont nécessaires pour qu'il en soit ainsi.

La première condition pour que la méthode soit précise est que la résistance thermique R d'échange de calories entre l'échantillon ou le témoin d'une part et le bloc chauffant d'autre part soit grande vis-à-vis de la résistance thermique propre des corps à l'étude. Plusieurs artifices peuvent concourir à ce résultat, parallèlement ou séparément : gainer les produits en poudre par des cylindres thermiquement très résistants (parois de stéatite ou d'air pour les hautes températures, matières plastiques pour les basses températures; adjoindre des corps bons conducteurs de la chaleur aux produits étudiés. La deuxième condition est que la mesure de puissance électrique tienne compte des pertes d'énergie éventuelles en ligne. Une troisième condition est que l'énergie électrique soit transformée intégralement en énergie calorifique. Elle ne doit pas être convertie par exemple en énergie électrochimique.

Moyennant ces précautions, en appelant L la chaleur latente de la transformation, E l'énergie électrique dissipée, C_1 et C_2 les capacités calorifiques de l'échantillon et du témoin, R la résistance thermique nécessaire à la mise en œuvre de la méthode (identique par construction pour l'échantillon et le témoin), $\Delta\theta$ la différence de température entre les corps en poudre et le bloc (identique aussi pour l'échantillon et le témoin puisque la température différentielle entre les deux compartiments est constamment maintenue nulle), T la température des poudres, on peut écrire entre les temps o et t incluant la réaction, celle-ci étant exothermique :

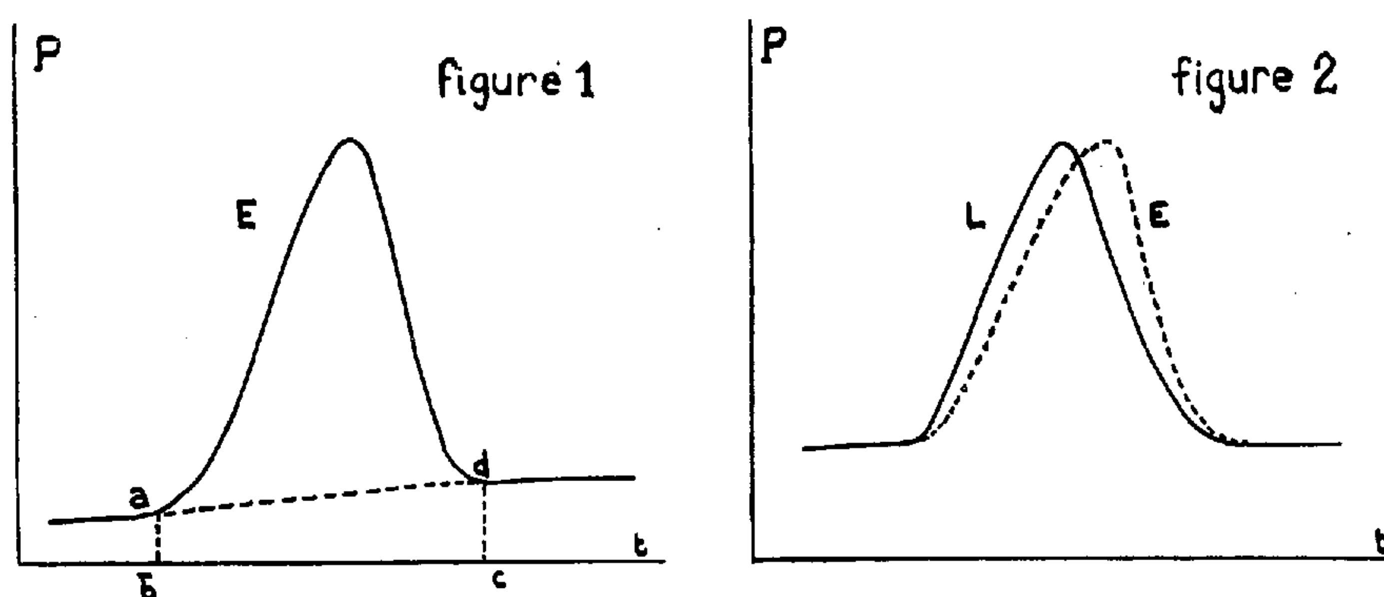
$$\int_0^t \frac{\Delta\theta}{R}\,dt = L + \int_0^t C_1 \frac{dT}{dt}\,dt, \qquad \int_0^t \frac{\Delta\theta}{R}\,dt = E + \int_0^t C_2 \frac{dT}{dt}\,dt$$

(1) C. Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 897.

soit sous forme intégrale :

$$L = E + (C_2 - C_1)\,\Delta T. \qquad (a)$$

Cette équation (*a*) montre que la surface de la courbe de puissance électrique en fonction du temps n'est égale à la courbe de puissance chimique que si le second terme du deuxième membre est faible par rapport au premier, c'est-à-dire si $(C_2 - C_1)$ ou ΔT sont relativement peu importants ; autrement dit il faut que les capacités calorifiques de l'échantillon et du témoin soient voisines ou que la réaction se produise dans un intervalle de température restreint. S'il n'en n'est pas ainsi, une première approximation de ce deuxième terme peut être obtenue (comme le montre schématiquement la courbe de puissance P en fonction du temps : *fig.* 1), en assimilant la surface *abcd* à ce terme. La surface de la courbe ne sera donc pas limitée par l'axe des abscisses mais par un axe arbitraire joignant les points représentant la puissance dissipée avant et après la réaction.



En outre, dans le cas d'une réaction exothermique, la courbe de puissance électrique n'est pas l'image de la courbe de puissance chimique. Ceci apparaît immédiatement sur la forme différentielle de l'équation (*a*) qui s'écrit

$$\frac{dL}{dt} + C_1\frac{dT}{dt} = \frac{dE}{dt} + C_2\frac{dT}{dt}.$$

Cette équation laisse prévoir une courbe de puissance E comme celle décrite par la figure 2.

Par contre, dans le cas d'une réaction endothermique on conçoit que les deux courbes sont les images l'une de l'autre et qu'il est alors possible d'accéder à une étude de cinétique chimique.

Enfin, comme l'un de nous [2] l'a suggéré, et comme nous le montrerons dans une prochaine publication, l'analyse enthalpique différentielle, par son

---

[2] C. Eyraud, *Technica*, n° 177, 1954, p. 2.

caractère quantitatif, permet de réaliser des dosages chimiques dans le cas de mélanges de solides dont l'un au moins subit une transformation avec dégagement de chaleur.

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur l'effet des interactions moléculaires dans les couches d'adsorption concentrées.* Note de Mme **Lina Guastalla** et M. **Jean Guastalla**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On étend la loi de Duclaux-Traube à l'adsorption des solutions concentrées. On détermine, pour les films d'adsorption d'une densité superficielle donnée de corps d'une série homologue, un coefficient C'_T plus grand que le coefficient de Traube C_T. Interprétation à l'aide de l'énergie d'expulsion W_e. Pour l'acide laurique (sous 40 A²) on compare W_e *expérimental* et W_e *calculé* à partir de l'isotherme du film étalé.

Les couches d'adsorption des corps d'une série homologue suivent *aux dilutions extrêmes* la loi bien connue de Duclaux-Traube, qu'on explique d'après les conceptions de Langmuir en écrivant pour deux termes consécutifs de la série les relations d'équilibre :

$$c_{(n)} = A\,\delta \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right),$$
$$c_{(n+1)} = A\,\delta \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta W_0}{kT}\right)$$

(où c est la concentration moléculaire de la solution, $\delta = 1/\sigma$ la densité superficielle du film d'adsorption, W_0 le travail à fournir pour noyer la chaîne hydrocarbonée ; l'augmentation ΔW_0 de W_0 lorsqu'on passe d'un terme au suivant est supposée constante).

Les mesures expérimentales effectuées par l'un de nous sur l'adsorption des acides et des alcools gras saturés à la surface de leurs solutions [1] ont permis d'attribuer au coefficient de Traube $C_T = \exp(\Delta W_0/kT)$ une valeur voisine de 2,65 [2].

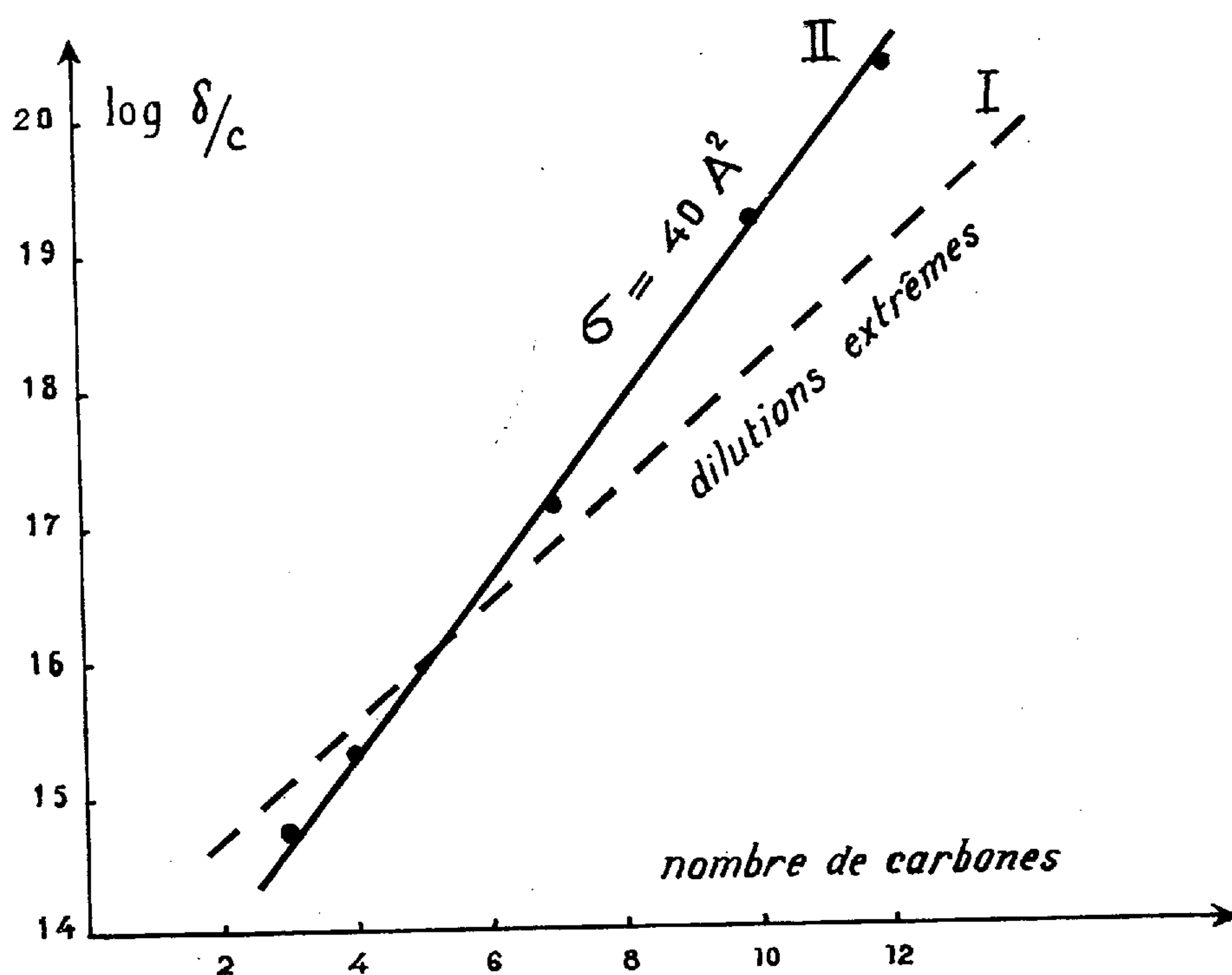
Nous avons tenté d'étendre ces conceptions aux couches d'adsorption *concentrées* [3]. Pour la série des acides saturés, nous avons comparé les concentrations c des solutions de plusieurs termes de la série qui donnent à l'équilibre d'adsorption des couches de *même densité superficielle*, $\delta = 1/40 . 10^{-16}$ cm² par exemple (la concentration correspondant à une densité δ donnée se détermine à partir de la courbe d'adsorption en appliquant la relation de Gibbs). Si l'on porte en fonction du nombre n de carbones de la molécule le logarithme du rapport δ/c (δ étant partout égal à $1/40 . 10^{-16}$ cm²), on obtient des points qui s'alignent assez bien sur une droite (II, *fig.* 1), dont la pente est supérieure à

(1) En ce qui concerne les acides, solutions dans H Cl 0,01 N.

(2) Travaux de Mme L. Guastalla. *Cf.* L. Guastalla et J. Guastalla, *Mémorial Serv. Chim. de l'État*, 38, 1953, p. 99.

(3) *Voir* aussi D. Dervichian, *Surface Chemistry*, London, Butterworth, 1949, p. 173.

celle de la droite de Traube (I, même figure) établie à partir des valeurs limites du rapport δ/c quand c tend vers zéro. Les deux droites se coupent vers $n = 5$. La pente de la droite II permet de calculer un coefficient $C'_{T(40)}$, qui a pour les films d'adsorption d'aire moléculaire $\sigma = 40$ A² la même signification que le coefficient de Traube C_T pour les films d'adsorption aux dilutions extrêmes : on a pour les acides saturés $C'_{T(40)} \approx 4,45$ (si l'on opère de la même manière avec les alcools saturés, on trouve pour la même aire moléculaire une droite de pente différente).



Pour interpréter ces résultats, exprimons que la molécule adsorbée dans un film condensé est expulsée (ou retenue) par ses voisines du fait d'interactions moléculaires. Pour noyer une molécule isolée, il faut fournir un travail W_0 ; si la molécule est soumise aux interactions des molécules voisines dans la couche d'adsorption, ce travail devient $W_0 - W_e$, où W_e est l'énergie d'expulsion (positive pour les premiers termes, négative pour les termes élevés). La possibilité d'aligner les points expérimentaux sur la droite II signifie que sous une aire donnée l'augmentation de W_e lorsqu'on passe d'un terme au suivant est sensiblement constante pour les différents termes de la série.

L'un de nous a montré autrefois ([4]) que W_e est égal à $\int_0^{p_s} \sigma \, dp_s$, si l'on

([4]) J. Guastalla, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 820.

pose $p_s = p - kT/\sigma$ (p est la pression superficielle totale, le terme kT/σ représente la pression superficielle d'un film idéal). Pour l'acide laurique C_{12}, l'énergie W_e pour $\sigma = 40\,\text{A}^2$, calculée à partir des différences d'ordonnées des droites I et II pour $n = 12$, est d'environ -1270.10^{-16} ergs. Nous avons tenté de déterminer $W_{e(40)}$ par une voie toute différente, en nous servant de l'*isotherme d'étalement* du film d'acide laurique (sur l'eau acidulée par HCl). Nous avons utilisé les courbes établies par Mme L. Terminassian-Saraga (pour les films concentrés) et par Mme J. Michel (pour les films gazeux). L'intégration $\int \sigma\, dp_s$ effectuée de $p_s = 0 (\sigma \infty)$ jusqu'à la valeur de p qui correspond à $\sigma = 40\,\text{A}^2$ nous conduit à une valeur de W_e de l'ordre de -1300.10^{-16} ergs. Cette bonne concordance n'est en fait qu'un nouveau contrôle expérimental de la relation de Gibbs, relation qui découle immédiatement de l'expression de W_e utilisée.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique du frittage du fer carbonyle en condition isotherme.* Note (*) de MM. **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le frittage de poudres de fer carbonyle est étudié de part et d'autre du point de transformation A_3 par dilatométrie en condition isotherme et pour des durées de frittage prolongées. L'interprétation des courbes de retrait isotherme permet de mesurer les chaleurs d'activation aux différents stades du frittage et de montrer la part prise par les mécanismes de diffusion en volume ou aux joints dans le frittage.

Parmi les nombreux mécanismes concourant à l'augmentation de densité d'une poudre métallique au cours de son frittage, on a proposé les tensions internes dues à la précompression, la tension superficielle, la diffusion en surface ou en volume, l'écoulement plastique ou visqueux, etc.

En fait, suivant la température du frittage, différents mécanismes doivent intervenir soit simultanément, soit successivement. Pour préciser ce point fondamental, nous avons étudié à différentes températures, la variation de densité en fonction du temps et en condition isotherme, de poudres de fer à l'aide du dilatomètre Chevenard.

Nous avons fritté sous hydrogène de la poudre de fer ex-carbonyle très pure ($C = 0{,}005\,\%$, $N_2 = 0{,}01\,\%$, $O_2 = 0{,}10\,\%$). Des essais préliminaires ont montré l'influence prépondérante de la précompression et de la température sur l'évolution du retrait. Celui-ci à une même température est d'autant plus grand que la précompression est plus faible; de plus, il cesse brutalement dès que la température dépasse le point A_3 du fer [1] (*fig.* 1).

Ceci nous a conduit à limiter nos essais au domaine α entre 600 et 900° en

(*) Séance du 17 janvier 1955.

[1] P. Duwez et H. Martens, *J. Metals*, (New York), 1, 1949, p. 571.

prolongeant le frittage jusqu'à 60 heures (*fig.* 2). Les courbes de retrait enregistrées photographiquement peuvent alors être interprétées avec beaucoup de précision. Ainsi à chaque température comprise entre 750 et 900°, le retrait L varie au début du frittage suivant une loi

$$L = Kt^n \quad \text{avec} \quad n = \frac{1}{5} \tag{1}$$

puis se poursuit suivant une fonction

$$L = L_0 - K't^{n'} \quad \left(n' = -\frac{1}{2}\right) \tag{2}$$

admettant une asymptote horizontale correspondant à la densité du métal compact à la température considérée. En dessous de 740°, le retrait L pour chaque température varie suivant la loi $L = Kt^n$, n prenant successivement les valeurs $+(1/3)$ et $+(1/5)$.

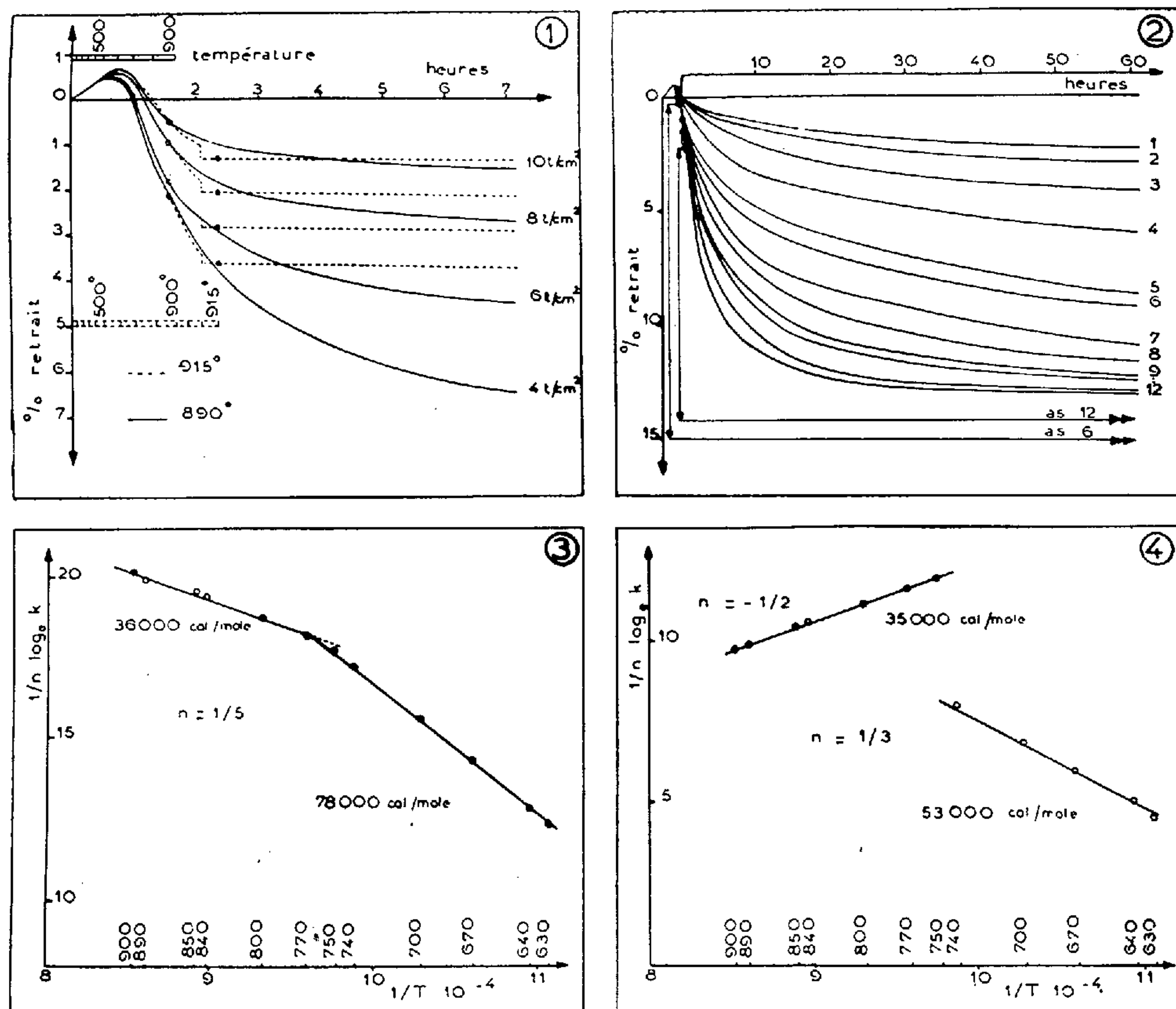


Fig. 1 : Comparaison du retrait au cours du frittage isotherme de part et d'autre de A_3 et influence de la précompression. — Fig. 2 : Courbes de retrait isotherme à 630°, 640°, 670°, 700°, 740°, 750°, 770°, 800°, 840°, 850°, 890°, 900° (courbes 1 à 12). Deux des asymptotes calculées correspondant aux températures de 750° et 900° sont tracées. — Fig. 3 : Chaleurs d'activation correspondant au stage du frittage de loi $L = K.t^n$ ($n = 1/5$). — Fig. 4 : Chaleurs d'activation correspondant aux stades du frittage de lois $L = K.t^{1/3}$ et $L' = L_0 - K'.t^{-1/2}$.

Les coefficients K et K′ dépendant seulement de la température, on peut penser les relier aux chaleurs d'activation U des mécanismes présidant au frittage. Si l'on suppose que le temps τ nécessaire pour l'échange de position de lacunes ou d'atomes sur un réseau est proportionnel à $e^{+U/RT}$, le retrait L sera proportionnel à t/τ, c'est-à-dire à $t\,e^{-U/RT}$. Les équations (1) et (2) s'écrivent alors

$$L = K_1\left(t\,e^{-\frac{U}{RT}}\right)^n \qquad \text{et} \qquad L = L_0 - K_2\left(t\,e^{-\frac{U}{RT}}\right)^{n'},$$

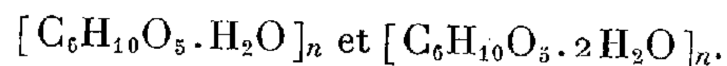
d'où

$$K = K_1\,e^{-\frac{nU}{RT}} \qquad \text{et} \qquad K' = K_2\,e^{-\frac{n'U}{RT}},$$

K_1 et K_2 étant des constantes indépendantes de la température. En portant les valeurs de $1/n \log_e K$ ou de $1/n' \log_e K'$ en fonction de $1/T$, on obtient des droites de pente égale à U. D'après les figures 3 et 4, les différentes chaleurs d'activation trouvées suggèrent que plusieurs mécanismes concourent successivement au retrait. L'une d'elles, 78 000 cal/mole, correspondrait à un mécanisme de diffusion en volume, cette valeur étant analogue à celle mesurée dans les expériences d'autodiffusion par radiotraceurs effectuées par Mehl ([2]) puis Cohen ([3]). Les deux autres valeurs, 53 000 et 36 000 cal/mole, correspondraient à des mécanismes tels que la diffusion superficielle ou dans les joints, que nous tenterons d'expliciter ultérieurement par examen de la structure micrographique.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'hydratation de l'amidon de pomme de terre.* Note (*) de Mme **Olga Yovanovitch**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'amidon de pomme de terre, en présence d'une solution saline, peut former avec l'eau deux combinaisons d'addition de formules :


$[C_6H_{10}O_5 . H_2O]_n$ et $[C_6H_{10}O_5 . 2H_2O]_n$.

Dans une Note précédente ([1]), l'application d'une variante ([2]) de la « méthode des restes » de Schreinemakers ([3]) a permis de mettre en évidence

---

([2]) C. E. Birchenall et R. F. Mehl, *J. Metals*, 188, (1) 1950, p. 144.

([3]) F. S. Buffington. I. D. Bakalar et M. Cohen, *The Physics of Powder Metallurgy*, Walter E. Kingston, Mc Graw-Hill), p. 92.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

([1]) G. Champetier et O. Yovanovitch, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 837.

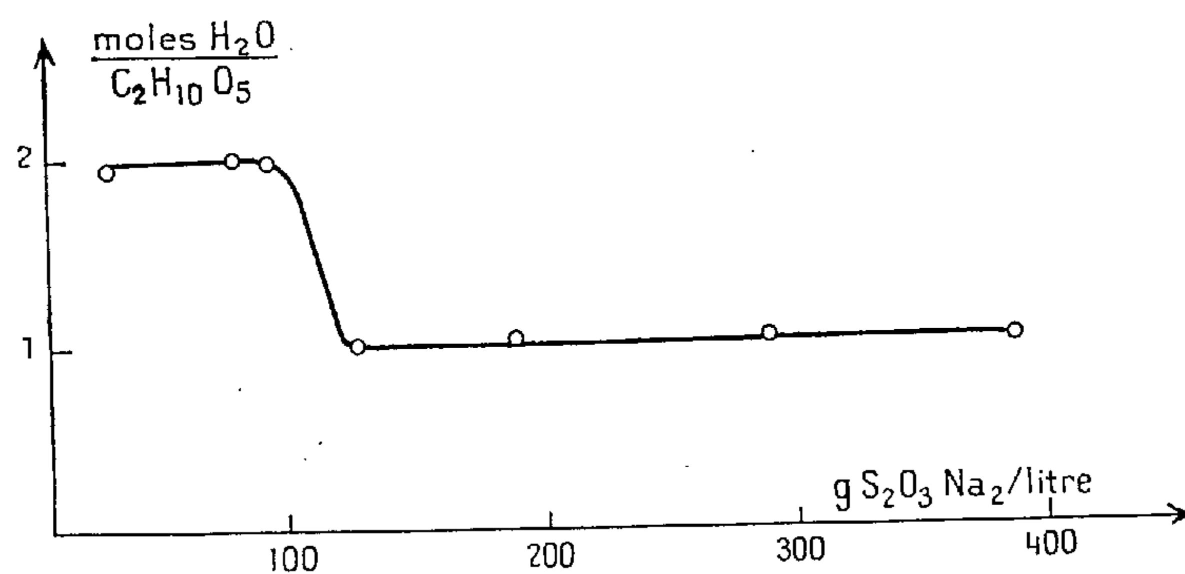
([2]) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5; G. Champetier et J. Neel, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 930.

([3]) *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 81.

la formation d'une combinaison moléculaire d'addition de l'amidon de maïs et de l'eau répondant à la formule $[C_6H_{10}O_5 . H_2O]_n$.

Il a paru intéressant de rechercher si la différence de structure cristalline entre l'amidon de maïs et l'amidon de pomme de terre mise en évidence par les clichés de diffraction de rayons X, a pour conséquence une différence de comportement eu égard à la fixation de l'eau.

A cette fin, nous avons étudié par la méthode précédemment décrite ([1]) le système ternaire : amidon de pomme de terre-eau-thiosulfate de sodium. Les résultats obtenus sont exprimés par la courbe (*fig.* 1) donnant la quantité d'eau « liée » (en molécules par groupe anhydroglucose $C_6H_{10}O_5$) en fonction de la concentration de la solution de thiosulfate de sodium imprégnant l'amidon.



Cette courbe présente deux paliers mettant en évidence des fixations d'eau constantes, dans deux domaines définis des concentrations des solutions de thiosulfate de sodium. La quantité d'eau « liée » à l'amidon est exprimée par des formules stoechiométriques correspondant à de véritables hydrates : l'un $[C_6H_{10}O_5 . 2H_2O]_n$ se forme au contact des solutions de thiosulfate de concentrations inférieures à 100 g/1, l'autre $[C_6H_{10}O_5 . H_2O]_n$, de formule identique à celle de l'hydrate d'amidon de maïs, ne prend naissance qu'au sein des solutions salines plus concentrées, contenant de 110 jusqu'à 390 g de thiosulfate de sodium par litre.

Il apparaît donc qu'en présence d'une solution saline, l'amidon de pomme de terre peut fixer plus facilement et en plus grande quantité l'eau que l'amidon de maïs. Avec des solutions diluées de thiosulfate, il forme un hydrate d'amidon plus riche d'une molécule d'eau. La quantité d'eau liée décroît moins vite au sein des solutions concentrées de thiosulfate.

Toutefois, dans l'application de la méthode des restes, la quantité d'eau dans les divers prélèvements analysés étant déterminée par différence, après dosage du thiosulfate à l'iode, lavage et séchage de l'amidon à l'étuve à 110° pendant 24 h, il était nécessaire de s'assurer que les différences observées pour les deux

types d'amidon n'étaient pas dues à un séchage incomplet. Des essais de dessication effectués à la thermobalance de Chevenard sur les deux variétés d'amidon ont montré qu'il n'en est rien.

La constance de poids est atteinte après cinq heures de chauffage à 110° et se maintient jusqu'à la décomposition thermique du polyholoside.

Les indications données par la méthode des restes sont donc valables; les différences d'hydratation de l'amidon de pomme de terre et de l'amidon de maïs se relient très certainement aux différences de structure ou d'arrangement des chaînes macromoléculaires de ces deux substances. Il est intéressant de noter qu'en atmosphère saturée d'eau à 24°, les quantités totales d'eau fixées par les amidons de pomme de terre et de maïs lorsque l'équilibre de sorption est atteint diffèrent très sensiblement d'une molécule d'eau par groupe anhydroglucose, l'amidon de pomme de terre ayant la fixation la plus grande.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inflammation artificielle à basse pression.* Note de MM. **Pierre Dugleux, Eugène Fréling, Henri Guénoche** et **Paul Laffitte**, transmise par M. Paul Pascal.

Pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique les diagrammes pression-concentration des mélanges gazeux combustibles présentent des domaines semblables d'inflammation artificielle et d'inflammation spontanée normale. Dans le cas de l'inflammation artificielle et quand la flamme qui a pris naissance cesse de se propager, son extinction est due à des phénomènes purement physiques.

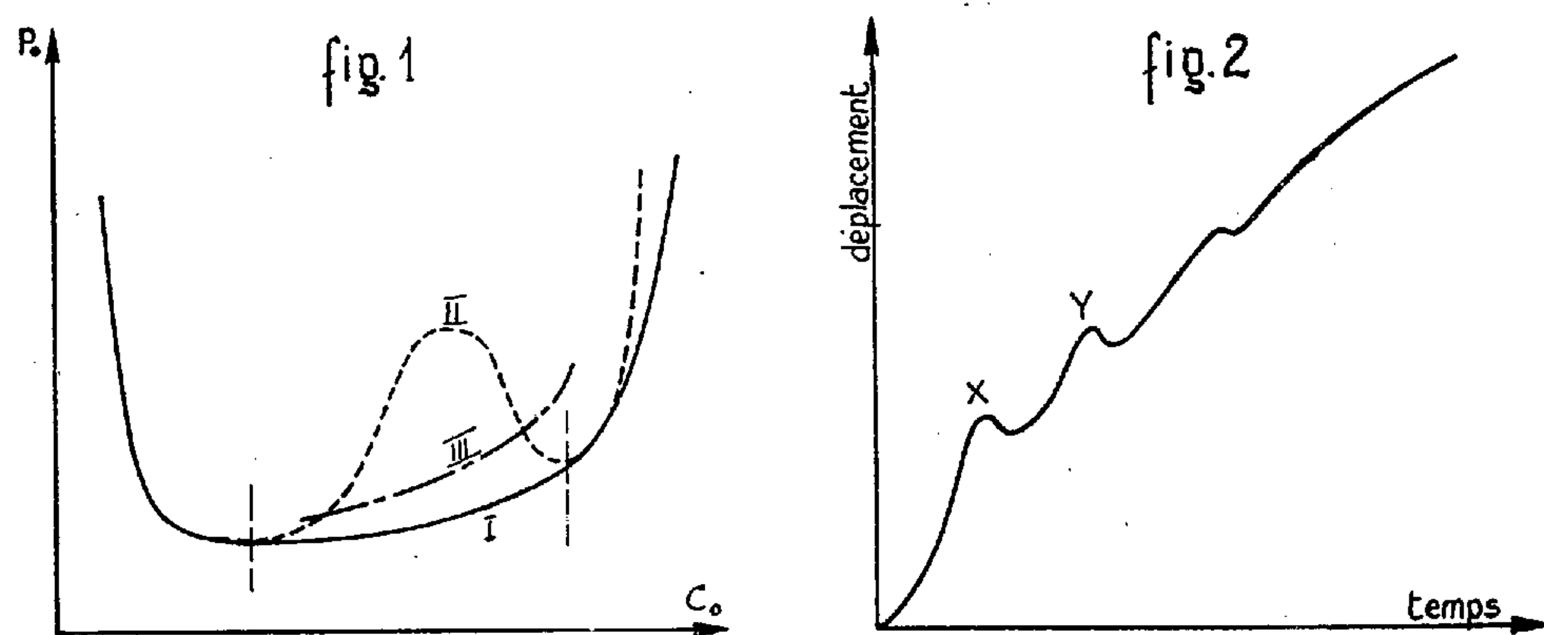
Les résultats donnés dans la bibliographie (¹) joints à ceux de nos expériences sur les mélanges propane-air, dont une publication détaillée sera donnée ultérieurement, nous ont conduits aux résultats suivants.

La flamme prend naissance par inflammation d'un volume élémentaire susceptible de dégager suffisamment d'énergie pour que le phénomène soit transmissible. Les portions suivantes de gaz sont ainsi portées dans un état qui se situe dans l'espace pression p, température T, concentration c, sur la surface Σ délimitant le domaine d'inflammation spontanée ou à l'intérieur de celui-ci. Un calcul schématique montre que le volume élémentaire varie comme $(w^2 q)^{-n}$, w étant la vitesse de réaction, q le pouvoir calorifique et n une constante ($n > 1$). De plus, la flamme qui a pris naissance est indépendante de la nature de la source et sa propagation n'a chimiquement aucune raison de cesser; en effet l'étude de l'inflammation spontanée (²) a montré la continuité de l'évolution de la flamme normale en fonction de c et de T (seule la région des moyennes et hautes température est envisagée).

(¹) J. H. Burgoyne et R. F. Neale, *Fuel*, 32, 1953, p. 17; B. Lewis et G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions in Gases*, Academic Press Inc., New-York, 1951.

(²) P. Dugleux et E. Fréling, 5th *Symposium on combustion*, Pittsburgh, 1954.

Dans l'inflammation artificielle les différents mélanges initiaux déterminent un plan $T = T_0$ dans le système (p, T, c), T_0 étant telle que le mélange n'évolue pas de lui-même. Les couches successives sont portées à p, T, c_0, c'est-à-dire qu'à chaque point du plan $T = T_0$ correspond un point p, T, c_0 de l'espace et au plan $T = T_0$ correspond une surface gauche S. Le domaine d'inflammation dans $T = T_0$ correspond à la portion de S intérieure au domaine d'inflammation spontanée, et la limite d'inflammabilité dans le plan $T = T_0$ est la projection orthogonale de l'intersection de S avec Σ. Cette courbe est obligatoirement simple, sans maximum, car dans la région considérée, Σ a toujours sa convexité dans le même sens. A toute température initiale correspond une courbe critique d'inflammabilité. L'ensemble de ces courbes définit dans l'espace (p, T, c) une surface σ qui délimite un volume d'inflammabilité artificielle entièrement extérieur au volume d'inflammabilité spontanée. Leur écartement dépend de l'énergie fournie par la source au système (c'est-à-dire de l'énergie, du temps de fonctionnement et des dimensions géométriques de la source) et est d'autant plus important que la concentration est élevée. Lorsque cette énergie tend vers zéro, σ tend vers Σ.



En prenant comme critère la propagation totale de la flamme ([3]) on détermine expérimentalement des courbes qui présentent un maximum (*fig.* 1, courbe II)([4]) dans des tubes dont le rapport longueur/diamètre, l/d, est grand ([5]).

([3]) P. LAFFITTE et R. DELBOURO, *Nature* (London), 167, 1951, p. 985; 4[th] *Symposium on combustion*, The Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1953, p. 114.

([4]) Les diagrammes de cette figure sont des diagrammes types d'inflammation pour des combustibles qui présentent, dans l'intervalle considéré, une pression critique pour une température donnée et une température critique pour une pression donnée. Ils sont obtenus en propagation ascendante.

([5]) G. DALMAI, R. DELBOURGO et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 192; *voir* aussi J. ELSTON, *Mém. Serv. Chim. État*, 35, (1), 1950, p. 115 et 124 et 35, (2), 1950, p. 113.

Si l/d est faible on obtient une courbe simple I. Dans le tube donnant II, pour la partie comprise entre I et II dans l'intervalle de concentrations correspondant aux deux minimums, on observe une propagation partielle. Ce domaine croît avec l/d. Les enregistrements de propagation montrent que l'extinction se produit au cours de l'oscillation du front de flamme (*fig.* 2, X ou Y). Si ces oscillations sont artificiellement supprimées, par exemple en mettant le tube en communication — du côté où se fait l'inflammation avec une capacité d'amortissement, la propagation devient totale là où elle était partielle. Si la capacité est convenable, on obtient une courbe critique III analogue à I.

Des courbes telles que II ont donc une signification plus limitée que les courbes telles que I puisqu'elles résultent de l'influence des paramètres qui conditionnent la propagation de la flamme. Lorsqu'il n'y a aucune inflammation en dessous de la limite critique (courbes I et III), c'est-à-dire lorsque l'on définit un domaine d'inflammabilité, celui-ci est toujours limité par une courbe simple, sans maximum, fonction du récipient et de la source d'inflammation. Cette courbe est analogue à celles qui déterminent les domaines d'inflammation spontanée normale des moyennes et hautes températures.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *La diméthyl-5.5 cyclohexanedione-1.3 (DMCH) réactif du mercure monovalent.* Note de M. **Clément Duval** et Mlle **Colette Wadier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le DMCH est un réactif spécifique des sels mercureux. Les anomalies constatées dans les spectres infrarouges du réactif et de son sel de mercure ont conduit à penser que le DMCH n'est ni une cétone ni un diénol, mais présente une chélation en méta entre ses deux atomes d'oxygène.

La diméthyl-5.5 cyclohexanedione-1.3 (DMCH) est un réactif bien connu des aldéhydes et son intérêt peut s'étendre également à la chimie minérale. Nous avons montré en effet que parmi tous les ions simples et complexes étudiés, seuls le mercure monovalent et le fer trivalent réagissent avec le DMCH en solution hydro-alcoolique à 1 %. En milieu acide, plus exactement à pH 1,5-2, le mercure monovalent donne un précipité blanc grisâtre, soluble dans l'acide nitrique N. Le fer trivalent fournit au même pH, une coloration brun-rouge qui disparaît immédiatement en milieu plus acide. Nous avons utilisé ces résultats pour établir une méthode de recherche du mercure, sur plaquette ou en microtube, mais non sur papier.

En présence de mercure seul, le précipité gris cesse d'être visible pour une concentration inférieure à 8,7 μg par goutte de 1/20e ml. Pour cette dilution, il est nécessaire d'opérer en microtube, ce qui correspond à la valeur 3,7 pour pD.

Dans une seconde expérience, nous opérons en ajoutant au mercure un petit cristal de fluorure alcalin avant d'ajouter le DMCH. Dans ces conditions, le précipité gris-noir obtenu est encore visible pour une concentration de 4 μg par goutte, ce qui correspond à un pD de 4,1. En présence de fer trivalent, la coloration brune disparaît naturellement et pour un poids de fer valant cent fois celui du mercure, la sensibilité pour la recherche du mercure n'est pas modifiée. Elle ne l'est pas non plus par la présence d'un sel mercurique.

Dans un troisième essai, on ajoute une goutte de solution de nitrate d'argent à 1 %. L'argent n'est pas habituellement décelé par le DMCH mais il induit par sa présence la précipitation du mercure. Le précipité mixte formé est brun-noir et se montre encore pour une concentration de 2 μg par goutte, soit pour un pD de 4,3.

Passant à la partie quantitative, on s'aperçoit que tout le mercure précipité n'est pas combiné au DMCH quoique le dépôt soit quantitatif. La courbe de thermolyse (200°/h sur 200 mg) révèle un poids constant jusque vers 110°, température à laquelle il y a perte de mercure libre qui s'échappe jusque vers 190°. A cette température et jusqu'à 220°, on obtient un poids constant correspondant au composé mercure-DMCH qui est alors blanc. On trouve également ce poids constant dans la courbe obtenue en chauffant le précipité formé en présence de fer (qui empêche la réduction d'une partie du mercure). On n'y observe pas alors de perte de substance entre 110 et 190°, mais un palier horizontal depuis la température ordinaire jusqu'à 220°. Le précipité gris renferme environ un atome de mercure libre et un atome de mercure combiné relativement à deux molécules de DMCH. Le précipité blanc préparé en présence de fer et à pH 1,5 contient 0,6 atome de mercure pour une molécule de DMCH en présence d'autant de fer et 0,7 atome de mercure pour un poids double de fer. Le précipité possède donc une composition variable. Il en résulte que pour le point de vue quantitatif, il faudra redissoudre l'un ou l'autre des précipités quantitatifs obtenus dans l'acide nitrique et terminer par une autre méthode.

Nous avons alors été conduits à étudier la structure du DMCH et de son dérivé mercureux, à l'état solide, par spectrométrie infrarouge, à l'aide de deux appareils, l'un équipé au fluorure de lithium, l'autre au sel gemme (double faisceau, pour éliminer les bandes dues à la vapeur d'eau).

Le DMCH et son dérivé mercureux se font remarquer par l'absence de la bande caractéristique du groupement CO à 1700-1720 cm^{-1}. Il ne s'agit donc pas d'une dicétone. Par contre, nous trouvons pour 1612 cm^{-1} la bande très forte, caractéristique de deux doubles liaisons conjuguées et pour 1228-1230 cm^{-1} celle qui se rapporte au groupement $\geq$C—O—.

On serait donc tenté d'admettre que le DMCH est un di-β-alcool tertiaire quoique chimiquement, les réactions colorées de la forme énolique soient difficiles à mettre en évidence. Cependant l'examen du spectre vers 3 μ montre l'absence complète de la fonction alcool tertiaire, alors qu'elle apparaît nettement chez le dérivé de mercure (3 444, F; 3 212, f; 1122, TF). Inversement, les bandes 808, 832, 839 et 874 cm^{-1}, nouvelles pour nous, faisant partie du spectre du DMCH s'évanouissent lorsqu'on passe à son dérivé. Le DMCH renferme donc ses deux groupements OH chélatés en position méta et l'introduction du mercure rompt l'hétérocycle ainsi produit et la symétrie de la molécule. Ces faits ont été constatés sur des produits commerciaux de provenance différente et sur une variété faite par nous-mêmes.

On peut alors expliquer sans difficulté que le DMCH fournisse un dérivé bromé d'addition, mais sa réduction polarographique ne peut conduire à un pinacol.

CHIMIE MINÉRALE. — *Électropositivités de l'iode.*

Note de M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons pu donner une explication au comportement électromère du cyanure d'iode dans la pyridine par le calcul selon Sanderson des charges partielles portées par les atomes. Ainsi, dans une molécule isolée ICN, l'iode possède une charge partielle positive correspondant à 6/100e d'électron. D'autre part, l'iode a bien une charge positive dans les composés que nous considérons comme sels d'iode.

On a constaté [1] pendant l'électrolyse des cyanures d'halogènes dans les solvants non aqueux (comme le benzène, le nitrobenzène, le méthanol, l'éthanol, le nitrométhane, l'aniline, la pyridine) que les halogènes se comportent comme des anions, sauf dans le cas du cyanure d'iode dans la pyridine, où l'iode se comporte comme un cation. Le comportement électromère du cyanure d'iode n'a pu être expliqué à partir de la concentration des deux électromères dans la solution et des constantes diélectriques des solvants [1].

Nous avons calculé par la méthode de R. T. Sanderson [2] les charges partielles sur les atomes des molécules isolées des cyanures d'halogènes. Les résultats sont les suivants : les charges partielles sur I, Br, Cl, F sont respectivement $+0{,}06$, $-0{,}07$, $-0{,}14$, $-0{,}27$. Naturellement, nous trouvons sur CN les mêmes charges partielles, mais de signe contraire.

Ces résultats nous ont conduit à penser que le caractère électromère du cyanure d'iode provient du mécanisme de la solvatation au moment

(1) R. H. Clark et H. R. L. Streight, *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3), 22, 1928, p. 323.
(2) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 571 et 1112.

de la scission de la molécule. En effet, la faible charge partielle positive de l'iode nous permet de supposer qu'au moment de la scission de la molécule il y en a un certain pourcentage qui se dissocie en donnant I^+CN^-. La pyridine, parmi les solvants cités plus haut, est l'unique solvant qui soit capable de stabiliser l'ion I^+. C'est la stabilité des ions $I(Py)^+$ et $I(Py)_2^+$ dont l'existence a été démontrée dans la solution d'iode dans la pyridine (3) qui permet la migration de l'iode vers la cathode pendant l'électrolyse.

Nous considérons que le comportement électromère de l'iode dans le cyanure d'iode n'est pas influencé directement par le moment dipolaire du solvant, mais dépend de sa nature même; la stabilisation de l'ion I^+ se fait par un mécanisme de liaison beaucoup plus fort que la simple solvatation. On peut parler dans ce cas de l'existence d'un « ion complexe » stabilisé.

Les charges partielles négatives des halogènes permettent d'expliquer, dans les autres cyanures d'halogènes, qu'au moment de la scission de la molécule les ions halogénés sont des anions car alors la pyridine n'est pas capable de les stabiliser à l'état de cations.

Dans nos expériences sur les nitrates d'halogènes : nitrate d'iode, de brome et de chlore (monovalents), nous avons trouvé qu'à côté de l'iode, le brome et le chlore ne peuvent être stabilisés par la pyridine.

En faisant les calculs des charges partielles sur les halogènes dans leur nitrate, nous trouvons pour I, Br, Cl, F respectivement + 0,27, + 0,10, + 0,02, — 0,14, ce qui explique le comportement positif de l'iode du brome et du chlore dans ces composés en solution dans la pyridine par le même mécanisme que dans le cas du cyanure.

D'autre part, ces calculs nous ont permis de classer les anions minéraux les plus courants selon la suite suivante : cyanures, hydroxydes, phosphates, sulfocyanures, sulfates, nitrates, chlorates et perchlorates. Cette série donnerait des sels d'iode où l'iode aurait une charge partielle positive croissant de + 0,06, pour le cyanure jusqu'à + 0,31 pour le perchlorate.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déterminations électrochimiques sur l'acide éthylolaminodiacétique*. Note (*) de MM. **Pierre Vièles** et **Maurice Pascal**, présentée par M. Marcel Delépine.

Données concernant les constantes acides de titrage de l'acide éthylolaminodiacétique et les mobilités de ses ions.

Un procédé commode de préparation de l'acide éthylolaminodiacétique

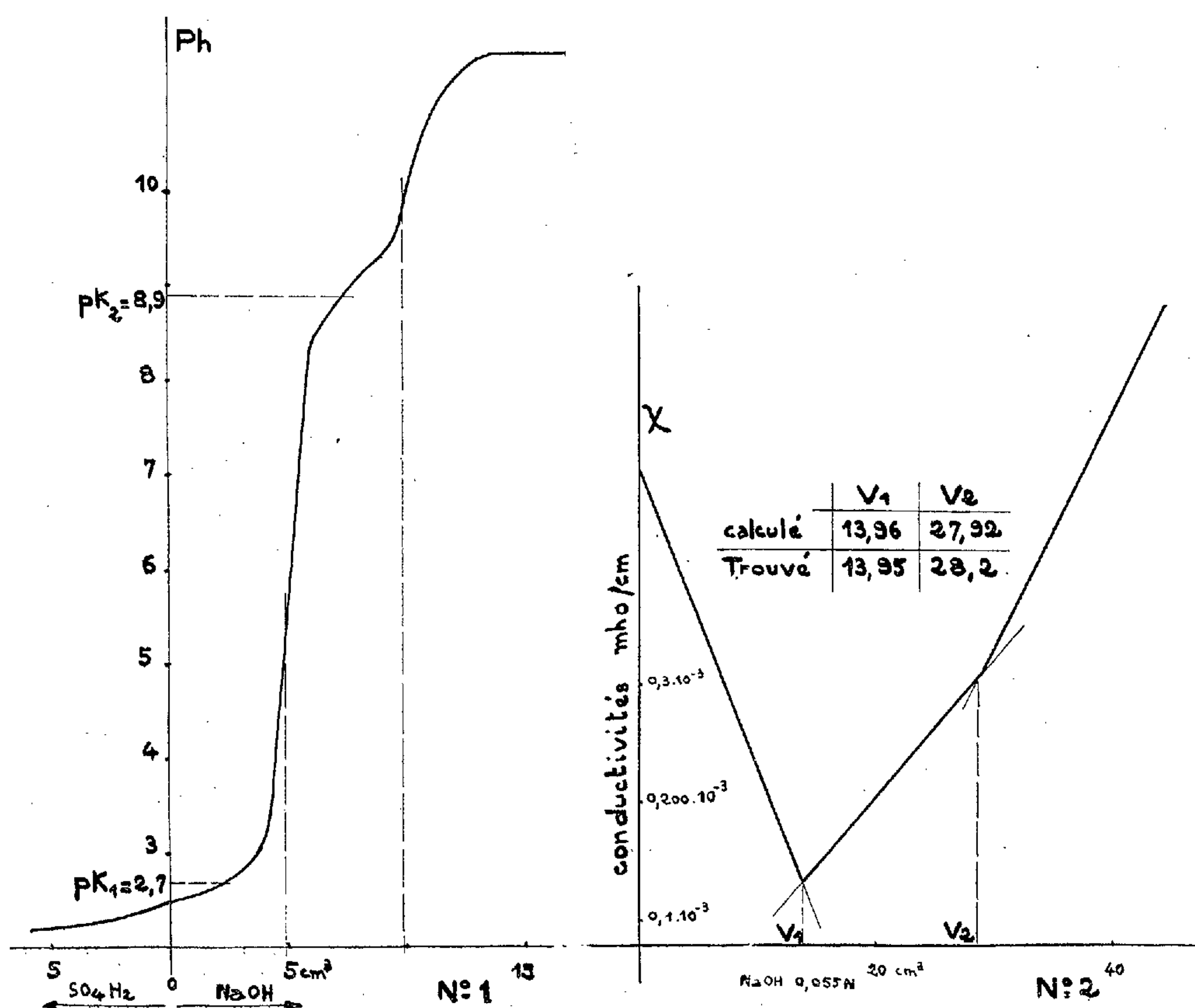
(3) G. Kortüm et H. Wilski, *Z. physik. Chem.*, 202, 1953, p. 35.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

$HOCH_2-CH_2-N(CH_2-CO_2H)_2$ a été récemment indiqué [1]. On donnera, ci-dessous, quelques propriétés électrochimiques de cet hydroxyaminoacide, dont les aptitudes complexantes ont été déjà étudiées par d'autres auteurs [2].

1. *Étude de la neutralisation* (*fig.* 1). — En abscisses : volume en centimètres cubes de soude ou d'acide sulfurique 0,078 *n* ajoutés à 5 cm³ d'hydroxyaminoacide (A) de concentration 0,078. En ordonnées : pH, mesurés à l'électrode de verre, après avoir complété le volume à 50 cm³.

Les constantes de première et deuxième acidité, déduites de ce graphique, correspondent à $pk_1 = 2,7$ et $pk_2 = 8,9$ à 25°.



(A) est titrable comme monoacide, avec une bonne précision, aux concentrations de l'ordre de 1/20 mole/l, par la soude *n*/10, en présence de rouge de méthyle. Le titrage de la deuxième acidité, en présence de thymolphtaléine est très imprécis, même en solutions acétonique ou dioxannique.

2. *Titrage conductimétrique.* — Il est fort précis, comme le montre la

(1) Vièles et Séguin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1819.

(2) Chaberek, Courtney et Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5057.

figure 2, où les points anguleux correspondent à la neutralisation des deux acidités. La neutralisation a été faite à concentration constante en (A) : $c = 0{,}00154$. Sur le graphique construit (comme on le fait d'habitude) en portant en ordonnées, non la conductivité ainsi que nous l'avons fait, mais la résistance observée, la neutralisation de la première acidité se manifeste par un maximum fort net, mais celle de la deuxième passe inaperçue.

3. *Conductimétrie de l'acide et de ses sels alcalins.* — L'extrapolation de la conductivité équivalente en fonction de $\sqrt{c}$ (très précise pour les sels mais fort incertaine pour l'acide) conduit aux valeurs suivantes à 30° C (en inverses d'ohm × cm) pour les conductivités limites :

Électrolyte.	Acide (A).	AH Na.	AH K.	ANa_2.	AK_2.
Λ_0	425	87	114	113,5	138,0
Λ_{AH^-}	50,3	31,2	33,0	—	—
$\Lambda_{\frac{A}{2}}$	—	—	—	57,7	57,2

(valeurs obtenues à partir de $\Lambda_{H^+} = 374{,}7$, $\Lambda_{Na^+} = 55{,}8$, $\Lambda_{K^+} = 80{,}9$). La valeur Λ_{AH^-}, déduite de la conductivité de l'acide doit être éliminée, en effet, malgré la force remarquable de la première acidité, la deuxième intervient déjà nettement aux faibles concentrations.

De l'étude conductimétrique de l'acide aux moyennes dilutions, on a déduit, en admettant une rétrogradation totale de la deuxième acidité, la valeur de k_1 à 30°. Les valeurs indiquées ci-dessous ont été calculées compte tenu du coefficient d'activité des ions H^+ :

c (moles/l)	$2{,}62.10^{-2}$.	$1{,}31.10^{-2}$.	$7{,}68.10^{-4}$.	$3{,}84.10^{-4}$.
Conductivité moléculaire	112	157	330	357
pk_1	2,65	2,57	2,60	2,60

La valeur moyenne : $pk_1 = 2{,}62$ est en accord convenable avec celle déduite de l'étude potentiométrique ci-dessus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des hydrocarbures acétyléniques par l'action des échangeurs sur les dérivés dihalogénés des hydrocarbures aliphatiques.* Note de MM. **Zafiri Zafiriadis**, **Pierre Mastagli** et M[lle] **Odile Pierre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs préconisent une nouvelle méthode de préparation d'hydrocarbures acétyléniques au moyen d'échangeurs d'anions.

Dans une Note précédente (¹) nous avons indiqué la préparation des hydro-

(¹) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 821.

carbures éthyléniques à partir des bromures aliphatiques par élimination au moyen d'un échangeur d'anion, d'une molécule de BrH.

Nous avons pensé qu'on pourrait préparer de la même manière les hydrocarbures acétyléniques à partir des hydrocarbures dibromés par élimination de deux molécules de BrH et ainsi trouvé une méthode aussi sûre et pratique que celle de Bourguel avec l'amidure de sodium.

Partant des dibromures d'alcoyles pour obtenir par arrachement de deux molécules d'acide bromhydrique des carbures acétyléniques, nous avons dû d'abord les préparer à partir des carbures éthyléniques. Dans chaque cas l'hexène-1, l'heptène-1 et l'octène-1 ont été obtenus par déshydratation des alcools primaires correspondants.

L'hexène-1 par exemple a été obtenu en déshydratant 150 g d'hexanol par 600 g d'acide sulfurique allongé de 350 cm³ d'eau. On a fait bouillir durant 3 h ce mélange avec un réfrigérant selon la méthode ([2]).

Par distillation on a isolé : 35 g d'hexène-1 ; É = 64°.

Le dibromo a été préparé à partir de l'hexène en faisant couler goutte à goutte 70 g de brome dans 35 g d'hexène refroidi à 15°. Le dibromo obtenu a comme constante $É_{18}$ 90°; n_D^{18} 1,502 ([3]) l'heptène-1 et l'octène-1 ont été obtenus de la même manière.

Partie expérimentale. — *Préparation de l'hexyne-1*. — 12 g de dibromohexane-1.2 sont dissous dans 50 cm³ de tétraline et chauffés dans un ballon à distiller, au moyen d'un bain d'huile, à 160° avec 50 g de « IR 4 B », échangeur d'anion basique faible, régénéré à la soude, lavé à neutralité et séché. Après 4 h on n'observe plus de condensation dans le récepteur. Le produit recueilli, séché sur sulfate de sodium et redistillé donne 1,5 g d'hexyne-1 ; $É_{760}$ 70-71° ; n_D^{18} 1,3985 ([4]).

Préparation de l'heptyne-1. — 40 g de dibromoheptane-1.2 sont dissous dans 160 cm³ de tétraline et chauffés comme précédemment à 160° avec 160 g d'échangeur d'anion faible régénéré. On obtient après 4 h un produit donnant après séchage et redistillation 6 g d'heptyne-1 ; $É_{760}$ 100-101° ; n_D^{18} 1,409 ([5]).

Préparation de l'octyne-1. — 34 g de dibromooctane-1.2 sont dissous dans 125 cm³ de tétraline et chauffés comme précédemment à 160° avec 125 g d'échangeur d'anion faible régénéré. On obtient après 4 h un produit qui séché et redistillé donne 5 g d'octyne-1 ; $É_{760}$ 125-126° ; n_D^{18} 1,4160 ([6]).

Conclusion. — Comme nous l'avions déjà noté dans un précédent travail ([1]) nous avons remarqué une fois de plus que l'échangeur d'anion quand il arrache

---

([2]) *Synthetic Organic Chemistry*, New-York, John Wiley and Sons, p. 58.
([3]) *Ibid.*, p. 122.
([4]) *Ibid.*, p. 83.
([5]) *Ibid.*, p. 83.
([6]) *Ibid.*, p. 83.

d'une molécule organique un acide halogéné exhibait une capacité double de celle mesurée par l'absorption d'un même acide en solution aqueuse à froid. Dans la série aliphatique le rendement théorique est de l'ordre de 40 %, mais nous l'avons trouvé pratiquement nul dans les préparations d'hydrocarbures phénylacétyléniques à partir des dibromures aryliques tels que le dibromostyrolène et le phényl-1 dibromo-2.3 propane.

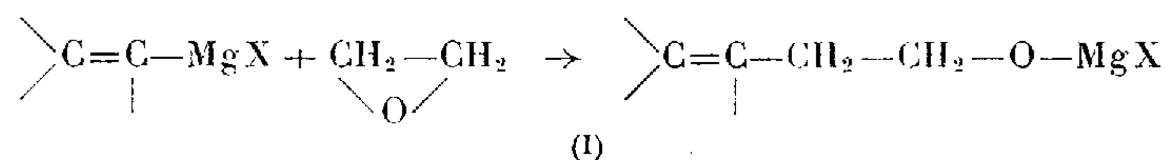
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques* (1). IV. *Synthèse d'alcools β-éthyléniques*. Note de M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les magnésiens vinyliques aliphatiques se condensent avec les époxydes-1.2 en donnant des alcools β-éthyléniques.

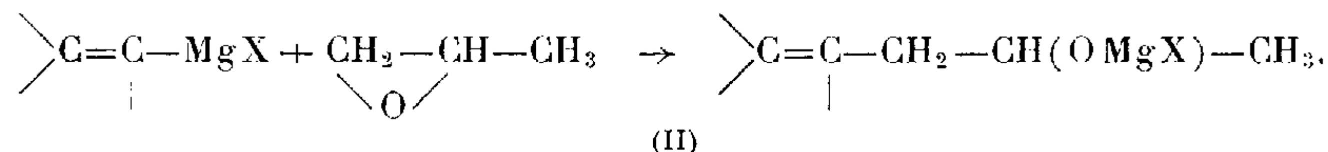
Les alcools β-éthyléniques secondaires ou tertiaires se préparent en condensant $CH_2=CH.CH_2MgBr$ avec les aldéhydes ou les cétones. Pour l'obtention des alcools primaires $R.CH=CH.CH_2.CH_2OH$, il est recommandé de s'adresser au dichlorotétrahydrofuranne (2).

L'action des époxydes sur les magnésiens vinyliques s'avère parfois, pour de telles synthèses, plus rapide ou plus avantageuse, selon la structure désirée.

A partir de l'oxyde d'éthylène, on obtient des alcools primaires (I) :



tandis que l'oxyde de propylène fournit des alcools secondaires (II).



L'oxyde d'éthylène est utilisé en solution dans le tétrahydrofuranne. La réaction est exothermique, mais il convient, pour l'achever, de chauffer à reflux, puis de chasser la majeure partie du tétrahydrofuranne. La masse visqueuse résiduelle est décomposée, en présence d'éther, par une solution saturée glacée de $ClNH_4$.

En opérant à froid, il se fait une forte proportion de bromhydrine, comme l'a déjà signalé Blaise (3). Dans les conditions indiquées, celle-ci est peu importante. On n'obtient cependant les alcools purs qu'après traitement par KOH alcoolique.

(1) H. Normant, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1510.
(2) H. Normant, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 733.
(3) *Comptes rendus*, **134**, 1902, p. 551.

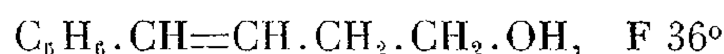
Nous avons préparé l'*hexène-2 ol-4* $CH_3.CH{=}CH.CH_2.CHOH.CH_3$ à partir de $CH_3.CH{=}CH.MgBr$ et de l'oxyde de propylène (Rdt 60 %). C'est un liquide à odeur menthée, $É_{15}$ 50°; d_{20} 0,848; n_D^{20} 1,4392; R. M. observé 31,03; calculé 30,97.

En faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur $CH_2{=}CH.MgBr$, on a obtenu le *butène-1 ol-4* $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2OH$, É 113-114°; d_{20} 0,843; qui sont les constantes indiquées par Pariselle ([4]) (Rdt 65 %).

Le bromure d'isocrotylmagnésium et l'oxyde d'éthylène nous ont donné le *méthyl-2 pentène-2 ol-5* $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2OH$ (Rdt 70 %). $É_{13}$ 60°; d_{22} 0,856; n_D^{22} 1,4448, R. M. observé 31,08; calculé 30,97.

Les constantes sont en bon accord avec celles indiquées par Bruylants ([5]).

Le magnésien de l'ω-bromostyrolène, dans ces conditions opératoires, se décompose plus rapidement qu'il ne réagit sur l'oxyde d'éthylène. Nous avons isolé, avec un mauvais rendement, le *cinnamylcarbinol*

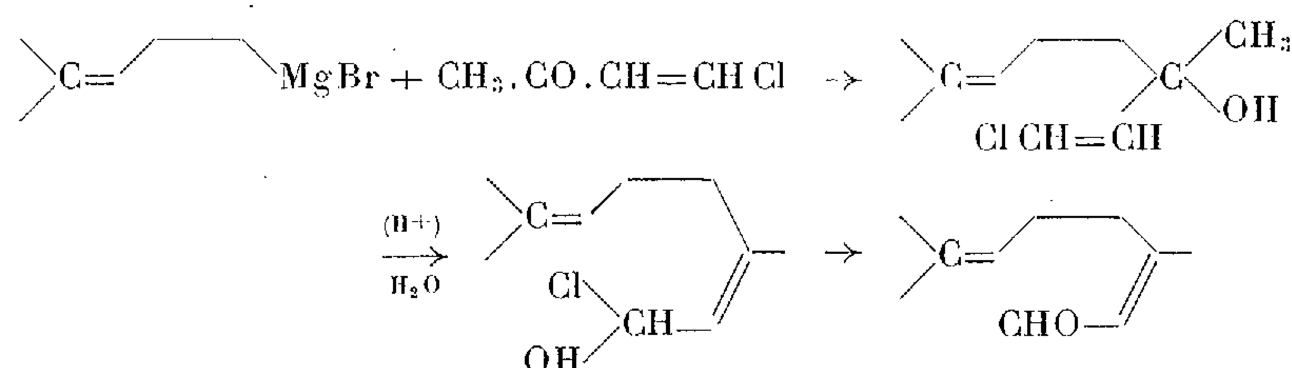


$$C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CH_2.OH, \quad F\ 36°$$

dont la meilleure préparation consiste à partir du dichlorotétrahydrofuranne ([2]).

Le méthyl-2 pentène-2 *ol*-5, traité par PBr_3 en présence de pyridine, fournit le bromure correspondant $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2Br$, $É_{12}$ 43° (Rdt 66 %). Il se forme en outre un peu de dibromure $(CH_3)_2.CBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$, $É_{12}$ 87-88°, d_{20} 1,582.

Ce bromure fournit un magnésien normal, et nous avons essayé de réaliser la synthèse du citral en le condensant avec la chlorovinylcétone, selon Jones et Weedon ([6]),



Malgré un fort excès de magnésien, nous n'avons obtenu que des produits fortement colorés, mais non l'adéhyde biéthylénique.

Par contre, le magnésien réagit normalement sur $CH_3.CHO$, en donnant le *méthyl-2 heptène-2 ol-6* $(CH_3)_2.C = CH.CH_2.CH_2.CHOH.CH_3$ (Rdt 40 %), dont les constantes : $É_{14}$ 78°; $d_{14,5}$ 0,854; $n_D^{14,5}$ 1,4503, sont très voisines de celles du composé obtenu par Dœuvre ([7]) en traitant par HOK alcoolique le géraniol ou la méthylhepténone.

(4) *Ann. Chim.*, **13**, 1911, p. 317.
(5) *Centralblatt*, **1**, 1928, p. 2708.
(6) *J. Chem. Soc. London*, 1946, p. 937.
(7) *Bull. Soc. Chim.*, **45**, 1929, p. 354.

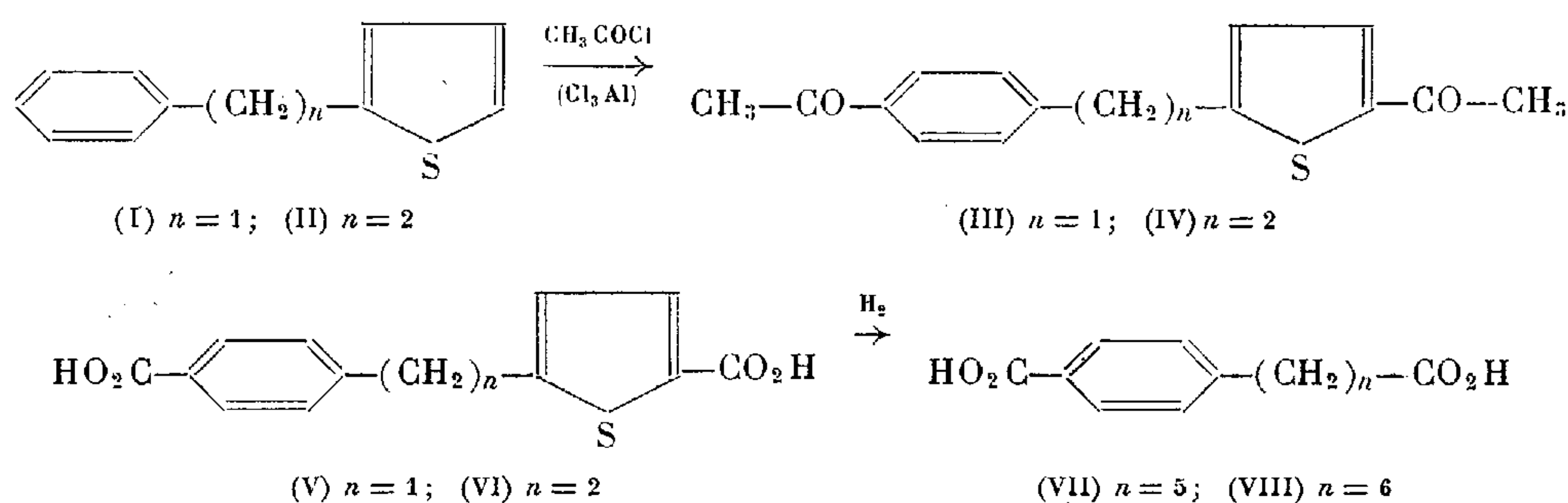
On caractérise d'ailleurs cette cétone, la méthyl-2 heptène-2 one-6, dans les têtes de distillation du carbinol : $É_{12}$ 58-60°. Elle fournit une dinitro-2.4 phénylhydrazone F 82-83° qui, mélangée à celle du produit naturel, fond au même point.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des diacides supérieurs.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **Michel Sy** et **N. Dat-Xuong**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit une nouvelle voie d'accès vers les diacides supérieurs des séries grasse et aromatique, basée sur la réduction désulfurante de diacides adéquats, renfermant un ou plusieurs noyaux thiophène.

Nous avons montré (1) que la réduction désulfurante des dérivés du thiophène par le nickel de Raney peut être développée en une méthode féconde pour la synthèse d'acides supérieurs, aliphatiques ou arylaliphatiques, à chaîne droite ou ramifiée. Ces recherches nous ont amenés maintenant à une méthode de synthèse de diacides supérieurs dans les séries aliphatique et aromatique; elle consiste à introduire deux groupes carboxyle dans la molécule d'un composé thiophénique, puis à désulfurer le diacide ainsi obtenu. Nous avons ainsi préparé aisément des diacides appartenant à des séries jusqu'ici peu accessibles. Les exemples qui suivent montrent la grande généralité de cette méthode :

1° *Synthèse de l'acide ω-(carboxy-4 phényl) caproïque* (VII). — Le *benzyl-2 thiophène* (I) réagit avec 2 mol de chlorure d'acétyle en présence de Cl_3Al (solvant : CS_2) pour donner le *diacétyl-5,4' benzyl-2 thiophène* (III), cristallisant du méthanol en paillettes brillantes, jaunâtres, F 80°, $É_{19}$ 275-280° ($C_{15}H_{14}O_2S$, calculé %, C 69,8 et H 5,4; trouvé %, C 69,6 et H 5,4), et dont la *disemicarbazone* se sépare de l'acide acétique en aiguilles jaunâtres, F 299-300° ($C_{17}H_{20}O_2N_6S$, calculé %, N 22,6; trouvé %, N 22,3).

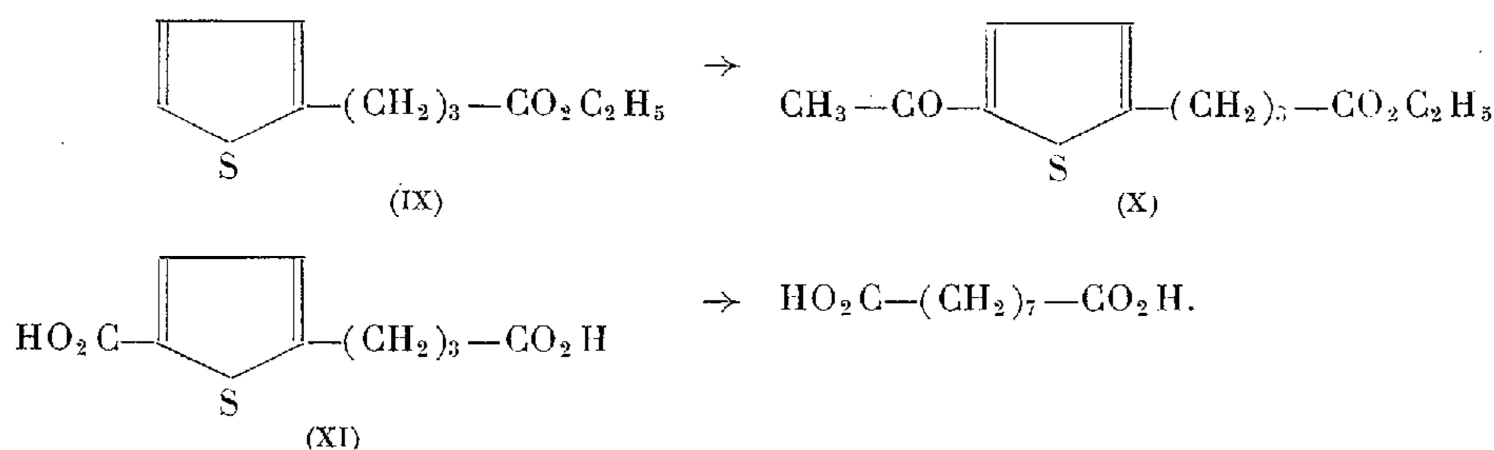


(1) Sy, Buu-Hoï et Xuong, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975; *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1224 et 1813.

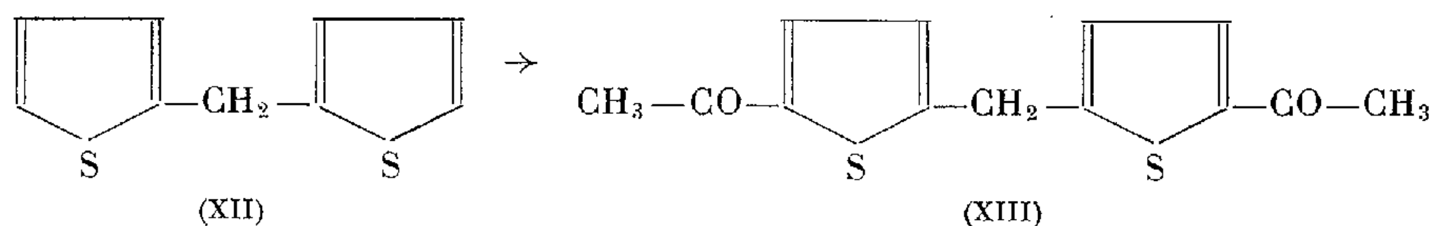
L'oxydation de la dicétone par BrONa (en présence de dioxanne) donne le *dicarboxy-5,4' benzyl-2 thiophène* (V), cristallisant de l'eau alcoolisée en prismes incolores F 285-286° ($C_{13}H_{10}O_4S$, calculé %, C 59,5 et H 3,8; trouvé %, C 59,2 et H 3,7). L'action du nickel de Raney sur ce diacide en milieu alcalin donne l'acide ω-(*carboxy-4 phényl*) *caproïque*, cristallisant de l'eau alcoolisée en prismes incolores F 144-145° ($C_{13}H_{16}O_4$, calculé %, C 66,1 et H 6,8; trouvé %, C 66,0 et H 6,9) et dont la constitution a été fixée par son oxydation en *acide téréphtalique* par MnO_4K en milieu alcalin.

2° *Synthèse de l'acide* ω-(*carboxy-4 phényl*) *œnanthylique* (VIII). — Le β-*phényléthyl-2 thiophène* (II), traité par 2 mol de chlorure d'acétyle et Cl_3Al (solvant : CS_2), conduit au *diacétyl-5.4'* (β-*phényléthyl*)-2 *thiophène* (IV), $\acute{E}_{15}$ 284-286°, cristallisant du méthanol en aiguilles jaunâtres F 106° ($C_{16}H_{16}O_2S$, calculé %, C 70,6 et H 5,9; trouvé %, C 70,9 et H 6,2), dont la *disemicarbazone* cristallise de l'acide acétique en aiguilles jaunâtres F 315° ($C_{18}H_{22}O_2N_6S$, calculé %, N 21,8; trouvé %, N 21,9). L'oxydation de cette cétone par BrONa (dioxanne) donne le *dicarboxy-5,4'* (β-*phényléthyl*)-2 *thiophène* (VI), cristallisant de l'eau alcoolisée en fines aiguilles incolores F 294-295° ($C_{14}H_{12}O_4S$, calculé %, C 60,9 et H 4,3; trouvé %, C 60,6 et H 4,5). La désulfuration de ce corps fournit l'*acide* ω-(*carboxy-4 phényl*) *œnanthylique*, cristallisant de l'acétone aqueuse en prismes incolores F 203-204° ($C_{14}H_{18}O_4$, calculé %, C 67,2 et H 7,2; trouvé %, C 67,1 et H 7,1), et dont l'oxydation permanganique conduit à l'acide téréphtalique.

3° *Synthèse de l'acide azélaïque*. — Le γ-(*thiényl-2*) *butyrate d'éthyle* (IX), huile incolore, $\acute{E}_{20}$ 164-165°, $n_D^{23°}$ 1,5081 ($C_{10}H_{14}O_2S$, calculé %, C 60,6; H 7,8; trouvé %, C 60,6; H 7,9) donne avec le chlorure d'acétyle et Cl_4Sn (solvant : CS_2) le γ-(*acétyl-5 thiényl-2*) *butyrate d'éthyle* (X), $\acute{E}_{16}$ 209-211°, $n_D^{19°}$ 1,5368 ($C_{12}H_{16}O_3S$, calculé %, C 60,0; H 6,7; trouvé %, C 59,7; H 6,6); l'oxydation de ce corps par BrONa fournit l'*acide* γ-(*carboxy-5 thiényl-2*) *butyrique* (XI), cristallisant de l'eau alcoolisée en aiguilles brillantes, incolores, F 194° ($C_9H_{10}O_4S$, calculé %, C 50,5; H 4,7; trouvé %, C 50,4; H 4,7), et dont la désulfuration fournit l'*acide azélaïque*, F 107°.

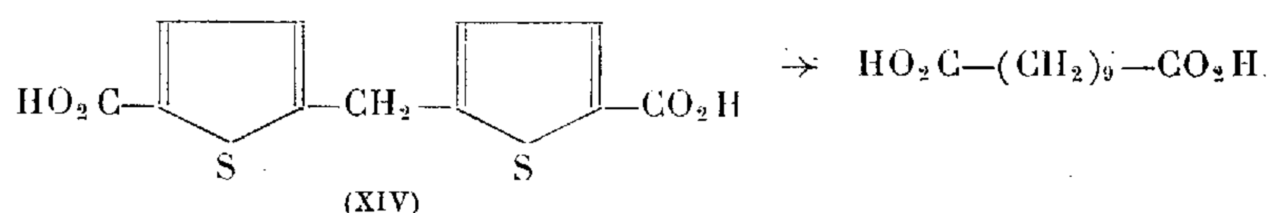


4° *Synthèse de l'acide nonane-dicarbonique*-1,9. — Le dithiényl-2,2' méthane (XII) (Ê 266-268°, $n_D^{22°}$ 1,6068) réagit avec 2 mol. de chlorure d'acétyle et Cl_3Al (solvant : CS_2) en donnant le (*diacétyl-5,5' dithiényl-2,2'*) *méthane* (²) (XIII); cette dicétone, oxydée par BrONa (dioxanne), donne le (*dicarboxy-5,5' dithiényl-2,2'*) *méthane* (XIV),



(²) CAIRNS, MC KUSICK et WEINMAYR, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1270.

qui est désulfuré aisément en *acide nonane-dicarbonique*-1.9 (F 110°)

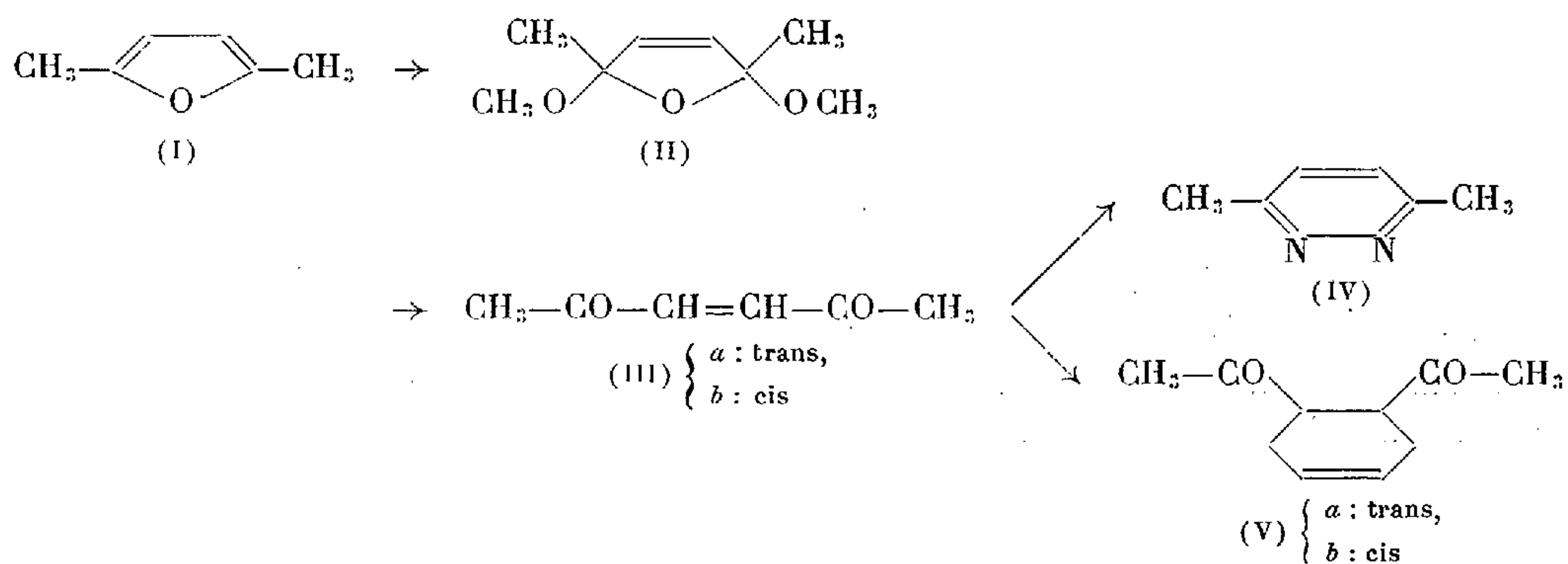


CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les 3-hexène-2.5-diones*. Note (*) de MM. **Jacques Levisalles** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxydation du 2.5-diméthylfuranne par le brome conduit à l'acétal cyclique de la cis-3-hexène-2.5-dione, qui par hydrolyse appropriée, permet d'accéder aux deux isomères géométriques de l'hexènedione.

La 3-hexène-2.5-dione (1.2 diacétyléthylène) a été préparée pour la première fois par K. F. Armstrong et R. Robinson ([1]), qui oxydent l'acétonylacétone par le bioxyde de sélénium, et lui attribuent la configuration trans (III*a*). G. O. Schenk ([2]), qui obtient cette dicétone par autooxydation du 2.5-diméthylfuranne, propose également cette configuration en raison de ses propriétés physiques (spectre ultraviolet et moment dipolaire) et de ses propriétés chimiques : III*a* ne donne pas en effet de 3.6-diméthylpyridazine (IV) ([3]) avec l'hydrate d'hydrazine, et d'après le même auteur, les dicétones (V*a*) dérivées de (III*a*) par synthèse diénique, ne réagissent pas mieux dans ce sens. Nous avons pu confirmer ces suppositions par la préparation de l'isomère cis (III*b*) et la comparaison des propriétés des deux isomères.

Désirant, dans le cadre de nos recherches sur les pyridazines, étendre la réaction de N. Clauson-Kaas ([4]) à la préparation de pyridazines 3.6 disubstituées, nous avons essayé de préparer l'acétal (II) par action du brome sur le 2.5-diméthylfuranne en présence de méthanol et d'acétate de potassium :



(*) Séance du 17 janvier 1955.
([1]) *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1650.
([2]) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 77 B, 1944, p. 661-668 et 741-747.
([3]) Paal et Koch, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 37, 1904, p. 4383.
([4]) *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 1930.

Au lieu d'isoler l'acétal attendu (II), nous avons obtenu un solide blanc jaunâtre, F 77°, dont le spectre ultraviolet dans l'alcool correspond par ses maxima ($\lambda_m = 228\,\mathrm{m}\mu$, $\varepsilon = 14600$ et $\lambda_m = 324\text{-}330\,\mathrm{m}\mu$, $\varepsilon = 70$) au spectre publié par E. A. Braude (5) ($\lambda_m = 226\,\mathrm{m}\mu$, $\varepsilon = 14600$ et $\lambda_m = 338\,\mathrm{m}\mu$, $\varepsilon = 70$) pour le diacétyléthylène, et qui par hydrogénation donne de l'acétonylacétone, caractérisée comme 1.*p*-nitrophényl-2.5-diméthylpyrrole (6). Nous avions donc obtenu le diacétyléthylène trans (III *a*), alors que nous pouvions attendre l'isomère cis (III*b*) du fait de la configuration de l'acétal intermédiaire (II). Toutefois, en remplaçant l'acétate de potassium par du carbonate de sodium, on obtient l'acétal (II) ($É_{16}$ 59°, n_D^{16} 1,4312).

L'hydrolyse de (II) par l'acide acétique à 1 % conduit au diacéthyléthylène cis (III*b*) ($É_{16}$ 92-93°, n_D^{16} 1,4571, $\lambda_m = 223\,\mathrm{m}\mu$, $\varepsilon = 6600$ et $\lambda_m = 282\,\mathrm{m}\mu$, $\varepsilon = 175$). Cette cétone (III*b*) présente dans son spectre infrarouge à 689 cm^{-1} une bande caractéristique des doubles liaisons — CH = CH — cis, tandis que son isomère (III *a*) montre à 1290 cm^{-1} une bande spécifique des doubles liaisons — CH = CH — trans.

L'hexènedione cis (III*b*) réagit sur l'hydrate d'hydrazine en donnant la 3.6-diméthylpyridazine (IV). Celle-ci s'obtient avec un rendement de 71 % en hydrolysant l'acétal (II) par l'acide acétique à 1 % et en ajoutant à la solution obtenue de (III*b*) de l'hydrate d'hydrazine. Comme son isomère trans, la dicétone cis (III*b*) réagit avec les diènes; avec le butanol on prépare le cis-1.2-diacétyl-4-cyclohexène (V*b*) ($É_{15}$ 131-132°, n_D^{16} 1,4875) qui cristallise lentement en aiguilles, F 52°. La dicétone (III*b*) est peu stable et se transforme peu à peu en son isomère (III*a*); l'acide *p*-toluènesulfonique et surtout l'acide bromhydrique accélèrent considérablement la transformation. D'ailleurs l'acide bromhydrique méthanolique hydrolyse l'acétal (II) en dicétone trans (III*a*). Ceci explique l'anomalie citée plus haut : la réaction de Clauson-Kaas libère passagèrement de l'acide bromhydrique, qui, réagissant sur une base trop faible (l'ion acétate), laisse subsister des protons dans le mélange réactionnel. Ces protons provoquent la transformation de (II) en (III*a*).

Gastambide et Gastambide-Odier ont signalé récemment l'existence d'un phénomène analogue dans le cas des esters citraconiques et mésaconiques (7). Dans le cas présent, la substitution de l'ion carbonate à l'ion acétate empêche l'hydrolyse et l'isomérisation de se produire.

Partie expérimentale. — 2.5 *diméthoxy*-2.5 *diméthyl*-2.5*dihydrofuranne* (II). — A 21,5 ml de 2.5-diméthylfuranne et 60 g de carbonate de sodium dans 400 ml de méthanol, on ajoute sous vive agitation et à température inférieure à —10°, 5 ml de brome dans 50 ml de méthanol. Après l'addition on verse le

(5) *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 490.
(6) M. Fetizon, et P. Baranger, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1428.
(7) *Bull. Soc. Chim. France*, 1954, p. 1177.

tout dans 1 l d'une solution saturée de chlorure de sodium; on extrait à l'éther, sèche, concentre et rectifie sous vide : $É_{16} = 59°$; poids : 18,9 g; Rdt 60 %.

3.6-diméthylpyridazine (IV). — 1,6 g d'acétal (II) et 10 ml d'acide acétique à 1 % sont chauffés jusqu'à cessation de la démixtion; on ajoute alors 0,55 ml d'hydrate d'hydrazine et chauffe une demi-heure à reflux; on refroidit, alcalinise à la soude et extrait au chloroforme; on fait réagir l'extrait concentré sur une solution bouillante d'acide picrique; on obtient 2,4 g de picrate, F 167° (³); Rdt : 71 %.

GÉOPHYSIQUE — *Informations obtenues à l'aide des cartes d'ionisation*. Note (*) de MM. **Rudolf Eyfrig**, **Ewald Harnischmacher** et **Karl Rawer**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le contrôle géomagnétique de la couche F_2 n'est efficace que pour les heures d'ensoleillement mais jusqu'à des latitudes assez élevées. Un certain nombre de détails concernant la variation journalière et la répartition en latitude est indiquée. La couche « E aurorale » a aussi été étudiée.

La caractéristique ionosphérique appelée F_2-3 000-MUF dépend, d'une part, de l'ionisation maximum de la couche F_2, d'autre part, de l'inverse de l'altitude du centre de cette couche. A l'aide des mesures ionosphériques publiées nous établissons chaque mois des « cartes d'ionisation » pour deux zones principales (¹) à savoir l'Amérique et l'Europe-Afrique-Asie. Le choix des zones a été fait à la suite de considérations sur l'inclinaison magnétique, il est conforme à la théorie du contrôle géomagnétique (²). En général les résultats trouvés correspondent à cette théorie mais avec quelques exceptions :

De nuit l'influence magnétique est moins nette, par contre il semble que la hauteur du Soleil à midi soit l'élément prépondérant (³). On peut dire que l'influence du Soleil se fait surtout sentir aux heures où le rayonnement solaire n'atteint pas l'ionosphère.

Durant la journée on a une influence d'origine essentiellement magnétique jusqu'aux latitudes élevées (70°). Il y a toutefois des anomalies en ce qui concerne la variation journalière. Le minimum d'ionisation bien connu ne se trouve pas toujours sur l'équateur magnétique, durant la matinée il peut être décalé. Par exemple en Afrique durant l'été nous trouvons que le « fossé équatorial » est incliné; par rapport à l'équateur magnétique, il est décalé vers le Nord le matin. L'étude simplifiée de

(*) Séance du 3 janvier 1955.

(¹) K. Rawer, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 98.

(²) E. V. Appleton, *Nature*, **157**, 1946, p. 691.

(³) R. Eyfrig, E. Harnischmacher et K. Rawer, *J. Geophys. Res.*, **55**, 1950, p. 261.

l'effet géomagnétique qui ne fait appel qu'aux mesures de midi est donc insuffisante.

Il semble aussi que la répartition des maxima et minima d'ionisation en fonction de l'heure locale présente quelques irrégularités. Suivant la théorie du contrôle magnétique on s'attendrait à trouver une certaine correspondance (avec un décalage de six mois) entre les régions magnétiquement opposées, par exemple le Sud de l'Afrique et l'Amérique centrale. Or la variation journalière en Afrique du Sud avec ses deux maxima à proximité de l'équateur magnétique et le large « plateau d'ionisation » entre 40 et 60° d'inclinaison ne semble pas se reproduire en Amérique centrale. On a l'impression que sur les deux hémisphères Nord et Sud le contrôle géomagnétique s'exerce d'une façon différente.

Entre les zones principales nous utilisons une interpolation le long de lignes qui se rapprochent des lignes d'égale inclinaison dans les régions voisines de l'équateur et qui se rapprochent des lignes parallèles géographiques dans les régions tempérées. Ceci n'est pas conforme à l'expérience, qui révèle que l'influence de l'inclinaison est prépondérante pour $\mathcal{J} < 70°$. Au lieu de notre ancienne fonction d'interpolation $\sin I/\cos\varphi$, la fonction $I/\sqrt{\cos\varphi}$ nous semble préférable. Nous l'introduisons avec un système de trois zones principales ([4]) correspondant à peu près aux longitudes 10° E, 140° E et 70, ..., 80° W (ce sont les longitudes conseillées par le Comité spécial de l'Année de Géophysique internationale).

Nous avons étudié en détail la zone polaire Nord pour un mois d'été et un mois d'hiver. Sur des cartes d'ionisation établies chacune pour une certaine heure locale le centre de symétrie varie avec l'heure du jour. Durant les jours d'été un minimum semble exister au pôle magnétique. Par contre, de nuit et en hiver, la répartition de l'ionisation est plutôt centrée sur le pôle géographique. (Pour les latitudes inférieures à 80° la M. U. F. de jour est d'ailleurs plus forte en hiver qu'en été malgré la nuit polaire.) Il existe semble-t-il pour le contrôle géomagnétique une hauteur minimum du Soleil en dessous de laquelle l'effet disparaît.

De nuit un minimum d'ionisation apparaît vers 50 à 60° N, pour la valeur médiane un faible maximum semble exister au pôle géographique. Nous avons l'impression que ce phénomène est dû à un effet de sélection statistique, il ne se produit pas pour des jours isolés. En effet durant les perturbations magnétiques on n'observe aucune couche F_2 dans la zone aurorale, ces jours ne sont pas représentés dans la médiane. Par contre au Sud de la zone des aurores ce sont ces jours pour lesquels l'ionisation est minimum.

Notre étude de la zone polaire a aussi été portée sur l'ionisation de la couche « E aurorale » (caractéristique « *f*E*s* »). Dans les cartes correspon-

([4]) K. Rawer, *J. Atmosph. Terrestr. Phys.* 3, 1953, p. 123-124.

dantes en T. M. il apparaît un maximum environ vers 65° N, la largeur de cette zone annulaire est $\pm$ 8°,5 (comptée jusqu'à la moitié de la valeur maximum). Contrairement à ce que nous avons trouvé pour la couche F_2 cette zone semble plutôt être centrée sur le pôle géographique. Sur l'anneau, on a un maximum de *f*E*s*, la longitude de ce point semble varier systématiquement au cours de la nuit.

Nos dernières conclusions restent encore discutables à cause de l'insuffisance des données et le manque d'information du secteur situé entre 30° et 180° Est.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Explication qualitative du début de certaines perturbations magnétiques polaires au moyen de la théorie de Chapman et Ferraro*. Note de M. **Gaston Grenet**, présentée par M. Charles Maurain.

L'enregistrement des variations rapides du champ magnétique terrestre à Tamanrasset au moyen des variomètres électromagnétiques montre que les types de perturbation classique ont une microstructure caractéristique. G. Billaud [1] a montré quelles étaient ces formes pour les pulsations polaires, les orages, à début brusque et pour les impulsions.

Je ne m'occuperai ici que des pulsations polaires caractérisées par une croissance progressive de la dérivée de la composante horizontale $d\mathrm{H}/dt$ suivie par des oscillations d'amplitude décroissante (*fig.* 1). Ces perturbations souvent liées aux baies sont comme ces dernières beaucoup plus fréquentes la nuit que le jour. Comme l'ont indiqué G. Grenet, Y. Kato, J. Ossaka et M. Okuda [2], on les retrouve quelquefois, au même instant avec la même phase, en des régions très éloignées du globe. J. L. Bureau [3] en comparant les enregistrements de M'Bour et de Tamanrasset a observé des cas où des perturbations de ce type semblaient différentes aux deux stations. Mais il a montré que la différence consistait dans le fait qu'une partie seulement de la perturbation était enregistrée à l'une des stations alors que la totalité était enregistrée à l'autre.

Je ne chercherai ici à expliquer que la partie initiale croissante qui est propre à ces perturbations et non la phase oscillatoire que l'on retrouve sous une forme ou sous une autre pour d'autres types de perturbation.

Pour expliquer que ces perturbations ont la même phase en des régions

---

(1) *Travaux de l'Institut de Météorologie et de Physique du Globe de l'Algérie*, fasc. 9, octobre 1953.

(2) *The Science Report y the Tôkokoku University*, 5e série, 6, n° 1, juillet 1954.

(3) *Étude des p. s. c. enregistrées au moyen du variomètre électromagnétique, comparaison avec les enregistrements classiques* (*Congrès de l'U. G. G. I.*, Rome, 1954, sous presse).

très éloignées du globe, il est naturel de penser qu'elles sont dues à des courants circulant à une distance de la terre égale à plusieurs fois son rayon.

La théorie de Chapman et Ferraro pour la phase initiale d'une perturbation fait précisément intervenir des courants induits à une distance de plusieurs rayons terrestres dans un nuage ionisé provenant du Soleil et prévoit une augmentation très progressive du champ magnétique terrestre de forme très comparable à celle représentée (*fig.* 1).

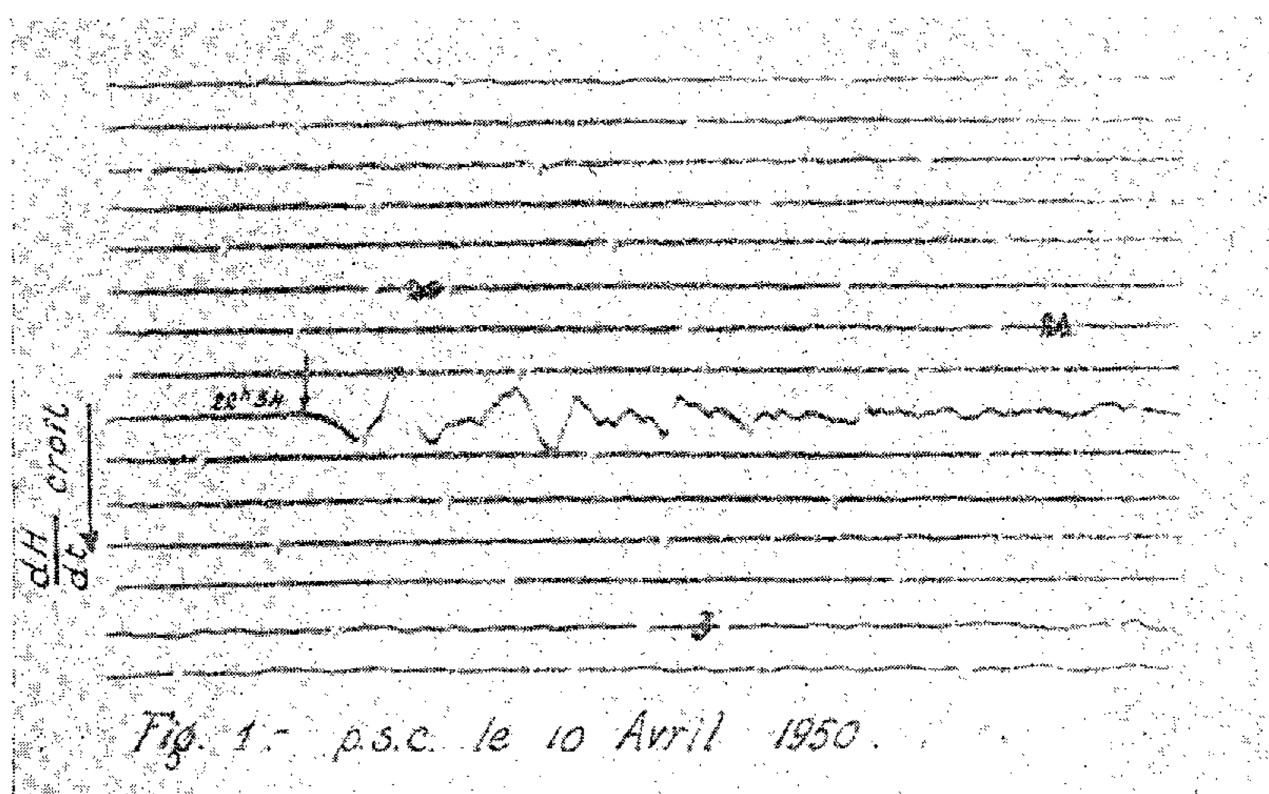


Fig. 1. – p.s.c. le 10 Avril 1950.

Pour permettre un calcul aisé supposons que la vitesse du faisceau neutre ionisé parfaitement conducteur soit constante mais qu'à une certaine distance de la terre il s'arrête brusquement par suite de l'action exercée par le champ magnétique terrestre sur les courants induits. La valeur maximum de la perturbation permet de calculer la distance à laquelle le faisceau (considéré comme un conducteur parfait) est bloqué. La valeur maximum de $d\mathrm{H}/dt$ permet de calculer la vitesse du faisceau. En adoptant les valeurs moyennes observées pour les perturbations bien caractérisées : 2 γ pour la perturbation et 1/4 de γ par seconde pour $d\mathrm{H}/dt$ on arrive à 13 rayons terrestres pour la distance à laquelle le faisceau est arrêté et 3 000 km/s pour la vitesse du faisceau.

Ces valeurs semblent trop fortes; celles trouvées par D. F. Martyn (4) pour l'explication des orages : 5,5 rayons terrestres et 1000 km/s sont plus vraisemblables. On pourrait chercher à expliquer quantitativement les perturbations observées en adoptant une vitesse plus faible et en supposant que le faisceau arrive plus près de la terre. Il suffirait de considérer que le faisceau a des dimensions finies ou qu'il ne constitue pas un conduc-

(4) *The theory of Magnetic storms and Auroras Nature*, **167**, janvier 1951, p. 92.

teur parfait ou encore que la perturbation est atténuée par les courants induits dans l'ionosphère.

Il me semble préférable de conclure en disant seulement que le début progressif de certaines pulsations magnétiques polaires s'explique qualitativement mais non quantitativement par la théorie de Chapman et Ferraro.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Mésembrianthémacées. Développement de l'embryon chez le* Mesembrianthemum canaliculatum *Haw.* Note (*) de M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse du *Mesembrianthemum canaliculatum* présente d'importants traits communs avec celle des Plombagacées et des Gentianacées. Elle n'en offre, par contre, aucun avec les Portulacacées, les Chénopodiacées, les Nyctagacées, les Phytolaccacées, les Saxifragacées, les Crassulacées et les Scléranthacées, près desquelles on a tour à tour placé la famille des Mésembrianthémacées.

La plupart des systématiciens rapprochent la famille des Mésembrianthémacées de celle des Cactacées ([1]). Beaucoup la relient également aux Portulacacées ([2]). Certains trouvent de plus quelque ressemblance avec les Saxifragacées, les Crassulacées et les Scléranthacées ([3]). Enfin on a pu écrire que, par la conformation de l'ovule et de la graine, elle se montrait intimement unie aux Chénopodiacées, aux Phytolaccacées et aux Nyctagacées ([4]). Pour éclaircir le problème des affinités de cette famille, j'ai étudié le développement du *Mesembrianthemum canaliculatum*, espèce récoltée dans les serres du Muséum national d'Histoire naturelle.

A une tétrade première *linéaire* (*fig.* 2) succède une tétrade *seconde* également linéaire de la catégorie C'a'₁ (*fig.* 6). On observe des quadrants, issus de *l* et *l'*, disposés en deux étages cellulaires, puis les octants (*fig.* 11). L'étage *l* engendre la région cotylée *sensu lato*, tandis que l'étage *l'* est à l'origine de l'hypocotyle et des initiales de l'écorce au sommet radiculaire. La cellule *d*, fille supérieure de *m*, fournit le primordium de la coiffe. Les autres éléments issus de *cd* forment un filet suspenseur, rarement partagé par des cloisons verticales, se raccordant à une formation suspensoriale micropylaire, plus volumineuse, issue de l'élément *cb*, qui ne prend ainsi aucune part à l'édification du corps embryonnaire.

Ainsi le *Mesembrianthemum* se range dans la deuxième période du système embryogénique, suit les lois du mégarchétype V et appartient au 11e groupe.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

([1]) H. Baillon, *Histoire des Plantes*, Paris, 9, 1888, p. 49-50, Bentham et Hooker, *Genera plantarum*, Londres, 1, 1862, p. 851; G. Bonnier, *Flore de France, de Suisse et de Belgique*, Paris, 4, 1911, p. 64.

([2]) H. Baillon, *ibid.*; J. Lindley, *The vegetable Kingdom*, Londres, 1853, 3e éd., p. 526.

([3]) G. Bonnier, *ibid.*; A. Richard et Ch. Martins, *Nouveaux éléments de Botanique*, Paris, 1870, 10e éd., p. 557; J. Lindley, *ibid.*, p. 527.

([4]) Ph. Van Tieghem, *Éléments de Botanique*, Paris, 2, 1918, p. 398.

Laissant de côté, faute de documents, la question des relations avec les Cactacées qui semblent bien admises, quelles seraient les affinités embryogéniques des *Mesembrianthemum*? Il ne peut rien être décelé de commun avec les Portulacacées qui appartiennent, soit dans la 1[re] période, au 1[er] groupe

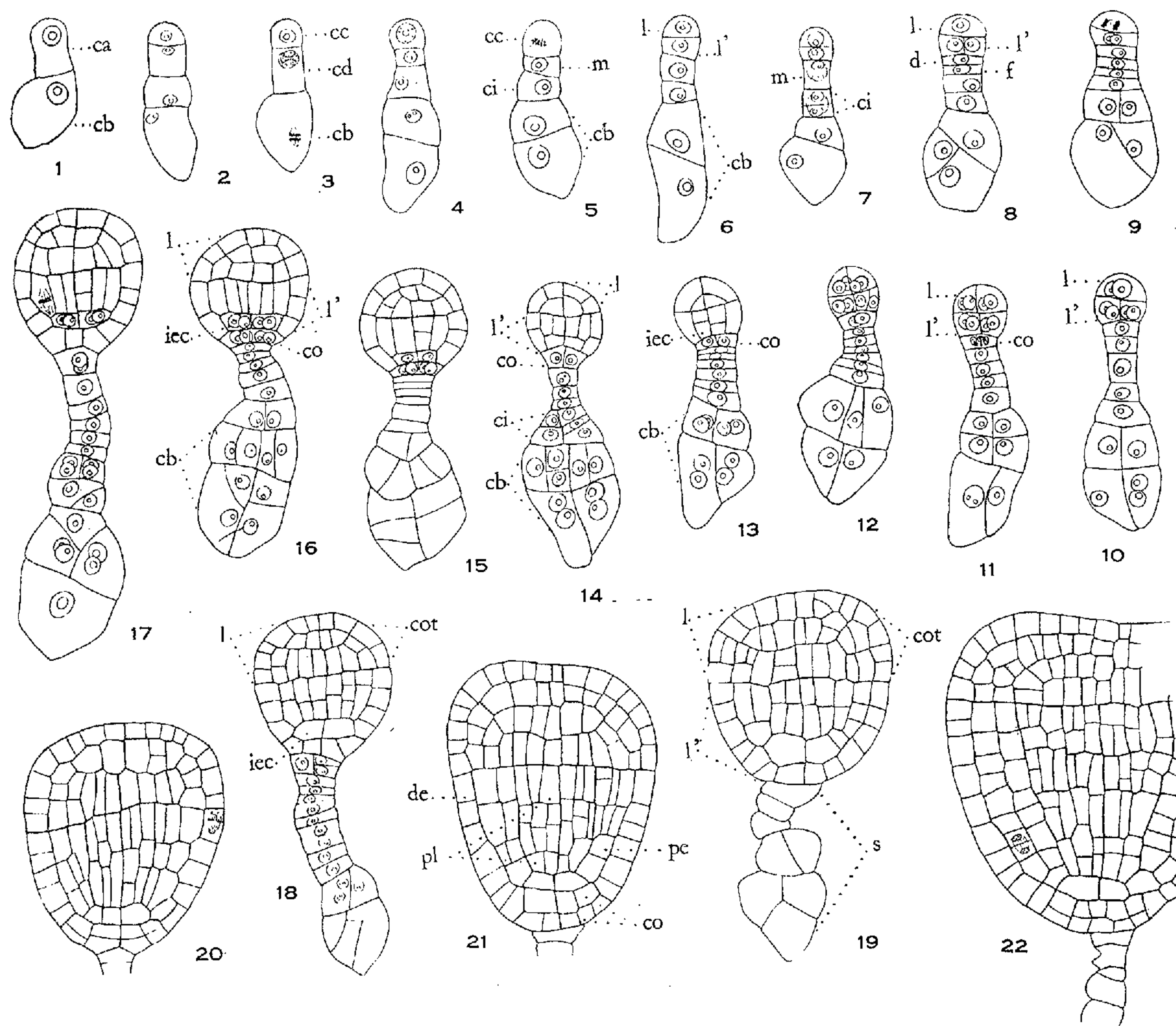


Fig. 1 à 22. — *Mesembrianthemum canaliculatum* Haw. — Embryogenèse : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *l*, cellule terminale de la tétarde seconde; *l'*, cellule subterminale; *m* et *ci*, cellules filles de *cd*; *d* et *f*, cellules filles de *m*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *cot*, cotylédon; *co*, coiffe; *s*, suspenseur. G = 330.

et au mégarchétype III, comme le *Claytonia perfoliata* (5), soit, dans la 2e période, au 9e groupe comme le *Portulaca oleracea* et les *Calandrinia* (7). L'embryogénie n'établit pas de liens avec les Chénopodiacées ou les Nyctagacées qui suivent les lois du mégarchétype III dans la 1re période (6),

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 209.

(6) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., *Essai d'un système embryogénique*. Partie spéciale, 1re *période du système*, Paris, 1948.

ni avec les Scléranthées (2e période, mégarchétype II) ([7]), pas plus qu'avec les Phytolaccacées ([8]), les Crassulacées ou les Saxifragacées ([7]), qui se rangent dans le 4e mégarchétype et dans les 1re ou 2e périodes. — Par contre, le *Mesembrianthemum* se place à côté de plantes gamopétales : l'*Armeria plantaginea* de la famille des Plombagacées et deux espèces de Gentianacées, le *Gentiana asclepiadea* et l'*Erythræa Centaurium* ([7]). Les Plombagacées n'en diffèrent que par le développement d'un suspenseur massif, tandis que, à l'inverse, le suspenseur des Gentianacées est considérablement réduit.

Ces rapprochements sembleraient surprenants si l'on ne connaissait des exemples comparables, où la classification actuelle des Dicotylédones, établie sur les *états* de la corolle, qui présentent une valeur surtout pratique, ne correspond aucunement aux faits apportés par les documents embryologiques.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *A propos des limites de quelques climats de l'Afrique Centrale française*. Note de M. **Roger Sillans**, présentée par M. Roger Heim.

La mise au point de nos travaux sur la végétation de l'Oubangui-Chari paraît nous autoriser à modifier quelque peu les conceptions, jusque-là admises, relatives aux limites des aires climatiques couvrant la forêt dense humide de la Haute-Sangha et les savanes du Haut-Oubangui et du Haut-Chari. A la lumière de nos observations, deux faits nouveaux semblent devoir retenir notre attention :

1° L'existence probable d'un sous-climat congolais septentrional qui s'étendrait dans toute la *forêt ombrophile sempervirente* de la Haute-Sangha (de l'extrême Sud oubanguien jusqu'au 3° 30′ de latitude Nord environ). Bien que nous n'ayions guère, il est vrai, de données météorologiques précises sur la région de l'Oubangui-Chari comprise entre les 2° 16′ et les 3° 30′ de latitude Nord, certains indices nous permettent cependant de supposer qu'il y règne un climat intermédiaire entre le sous-climat oubanguien typique et le sous-climat congolais équatorial. Il apparaît, en effet, que le sous-climat oubanguien ne représente pas, dans plus des 3/4 de son étendue, un climat typique de forêt dense humide : c'est un climat de bord de forêt, intermédiaire entre les climats de savane et de forêt ombro-

---

([7]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., *Essai d'un système embryogénique*, Partie spéciale, 2e *période du système*, Paris, 1951.

([8]) I. F. Lewis, *Johns Hopkins Univ. Circ.*, 1905, n° 178, p. 35-43.

phile. Deux indices nous autorisent, entre autres, à concevoir l'existence de ce nouveau climat : *a.* le vent, dans le climat oubanguien, au lieu d'être l'harmattan typique est un vent d'Ouest (dernières dérivations de l'harmattan); quand les orages menacent, le vent change de direction un ou deux jours avant : il vient du Sud-Est comme en saison des pluies; *b.* la brume de saison sèche qui se manifeste dans le sous-district Ouest de la forêt-parc du sous-climat oubanguien, est souvent interrompue par des jours de pluies qui surviennent à n'importe quel moment de la saison avec une fréquence et une intensité variables. Ceci nous permet de supposer que la distribution des pluies s'effectue plus régulièrement au cours de l'année au fur et à mesure que l'on pénètre plus au Sud ; le massif forestier, dans l'ensemble, du type *forêt tropophile humide* dans le sous-climat oubanguien, acquiert en effet un faciès nettement plus *forêt ombrophile sempervirente* à partir du Sud de Nola (3° 30′). Il est très vraisemblable, en outre, que le climat congolais septentrional se prolonge, en latitude, au Moyen-Congo.

2° La nécessité d'un nouveau tracé septentrional du sous-climat oubanguien d'une part, et du sous-climat soudano-oubanguien, d'autre part. En raison de la persistance du sous-climat oubanguien dans certaines régions et de sa disparition dans d'autres, nous pensons devoir modifier ce tracé en trois endroits différents : *a.* à l'Ouest, le nouveau tracé suit très approximativement les apophyses de la forêt ombrophile (qui remontent jusqu'au Sud-Est de Baboua); *b.* au Centre, il s'infléchit notablement au Sud de Fort de Possel, actuellement dans la région des savanes qui s'étendent au Congo belge (district Ouest de l'Ubangi-Uele); *c.* vers l'Est, il passe nettement au Sud de la région d'Alindao (actuellement dans le climat de savane bien qu'elle garde encore un certain caractère de climat de forêt).

En ce qui concerne les limites du sous-climat soudano-oubanguien, la succession et les caractéristiques saisonnières de certaines localités voisines, jusque-là en dehors de ce sous-climat, s'avèrent identiques à celles de Bambari (Est oubanguien) pris comme exemple typique de ce sous-climat. Ainsi, le nouveau tracé septentrional englobe cette fois-ci les localités de Baboua, Bouar et les Moroubas. Comment expliquer cette similitude de climat ? Nous estimons qu'il peut y avoir là deux facteurs en cause, en ce qui concerne les localités de Bouar et Baboua (Ouest oubanguien) : d'une part, la proximité des apophyses de forêt ombrophile qui se prolongent au-delà de Carnot, et d'autre part, la proximité des plateaux plus arrosés de l'Adamaoua.

PHYSIOLOGIE. — *Sur une action cortico-hypothalamique déclenchée par l'adrénaline.* Note de MM. **Bruno Minz** et **Antonio Chamorro**, présentée par M. Robert Courrier.

Il a été constaté récemment par Minz, Buser et Albe-Fessard (¹) que l'application directe d'une concentration élevée d'adrénaline sur une zone bien délimitée du cortex fronto-pariétal droit ou gauche du Lapin entraîne une augmentation importante de la pression artérielle. Cette action cesse immédiatement après déconnection de la zone traitée. Minz et Buser (²) ont par la suite observé que l'administration de l'adrénaline sur l'aire fronto-pariétale d'un côté est inefficace lorsque l'aire correspondante du côté opposé a été détruite auparavant. Ces observations ont mis en évidence l'existence d'un centre cortical adrénalino-sensible à structure apparemment couplée.

Les faits expérimentaux ainsi établis posent deux problèmes. Le premier actuellement à l'étude dans notre laboratoire concerne les interconnections entre les deux centres corticaux. Les travaux entrepris ont révélé que l'effet adrénalinique persiste après section spinale haute (C_6), après ablation des deux zones occipitales et après section du corps calleux. Des informations plus détaillées résulteront des analyses neurophysiologiques et histologiques systématiques en cours.

Le second problème dont l'étude fait l'objet de cette Note vise directement le mécanisme de l'hypertension engendrée par l'action corticale de l'hormone surrénalienne. Nos recherches antérieures avaient déjà écarté la possibilité d'une diffusion de l'adrénaline dans la circulation générale. Elles avaient montré, entre autres, que si l'on procède à l'ablation de la zone corticale sensible et si l'on applique l'adrénaline sur la région sous-corticale ainsi mise à nu, on n'obtient plus aucune action sur la pression artérielle. La substance pourrait alors agir indirectement en provoquant une adrénalino-sécrétion à partir des surrénales.

Or nos expériences actuelles nous ont permis d'éliminer également cette hypothèse. L'effet hypertenseur déclenché par application corticale d'adrénaline se retrouve inchangé sur l'animal surrénalectomisé. Nous avons ainsi été amené à envisager l'intervention possible de la neuro-hypophyse ou de l'hypothalamus : l'une et l'autre contiennent et sont capables de décharger un agent hypertenseur : la vasopressine.

Nos essais portent sur une vingtaine de lapins mâles anesthésiés à l'éthyl-uréthane. Le cortex est dénudé : les méninges sont enlevées; la

(¹) B. Minz, P. Buser et D. Albe-Fessard, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1154.
(²) B. Minz et P. Buser, Recherches inédites.

pression artérielle est mesurée dans l'artère fémorale suivant la technique manométrique habituelle. Une hypertension est engendrée par l'application sur le cortex d'un carré de papier-filtre imbibé d'une solution fraîchement préparée d'adrénaline à 5 %. Après cessation du traitement, la pression baisse et atteint finalement son taux initial. Nos expériences montrent que l'effet cortical de l'adrénaline disparaît complètement soit après une section transversale au niveau des noyaux supra-optiques, soit après section du tractus supra-optico-hypophysaire dans la région située au-dessous du chiasma optique, soit enfin après destruction de la partie inférieure de l'hypothalamus. L'effet adrénalinique persiste, par contre, après section de la tige hypophysaire. Ce résultat vient à l'appui de la conception actuelle selon laquelle la post-hypophyse ne serait qu'un « réservoir » de vasopressine et que les cellules sécrétrices de cette substance seraient localisées au niveau de l'hypothalamus.

L'ensemble de nos observations nous conduit à admettre que l'administration locale d'adrénaline sur l'aire fronto-pariétale du cortex cérébral du Lapin entraîne la libération d'un agent hypertenseur à partir de l'hypothalamus.

ENDOCRINOLOGIE. — *L'hormone somatotrope provoque-t-elle du gigantisme fœtal ?* Note de Mme **Lucette Mercier-Parot** et M. **Herbert Tuchmann-Duplessis**, présentée par M. Robert Courrier.

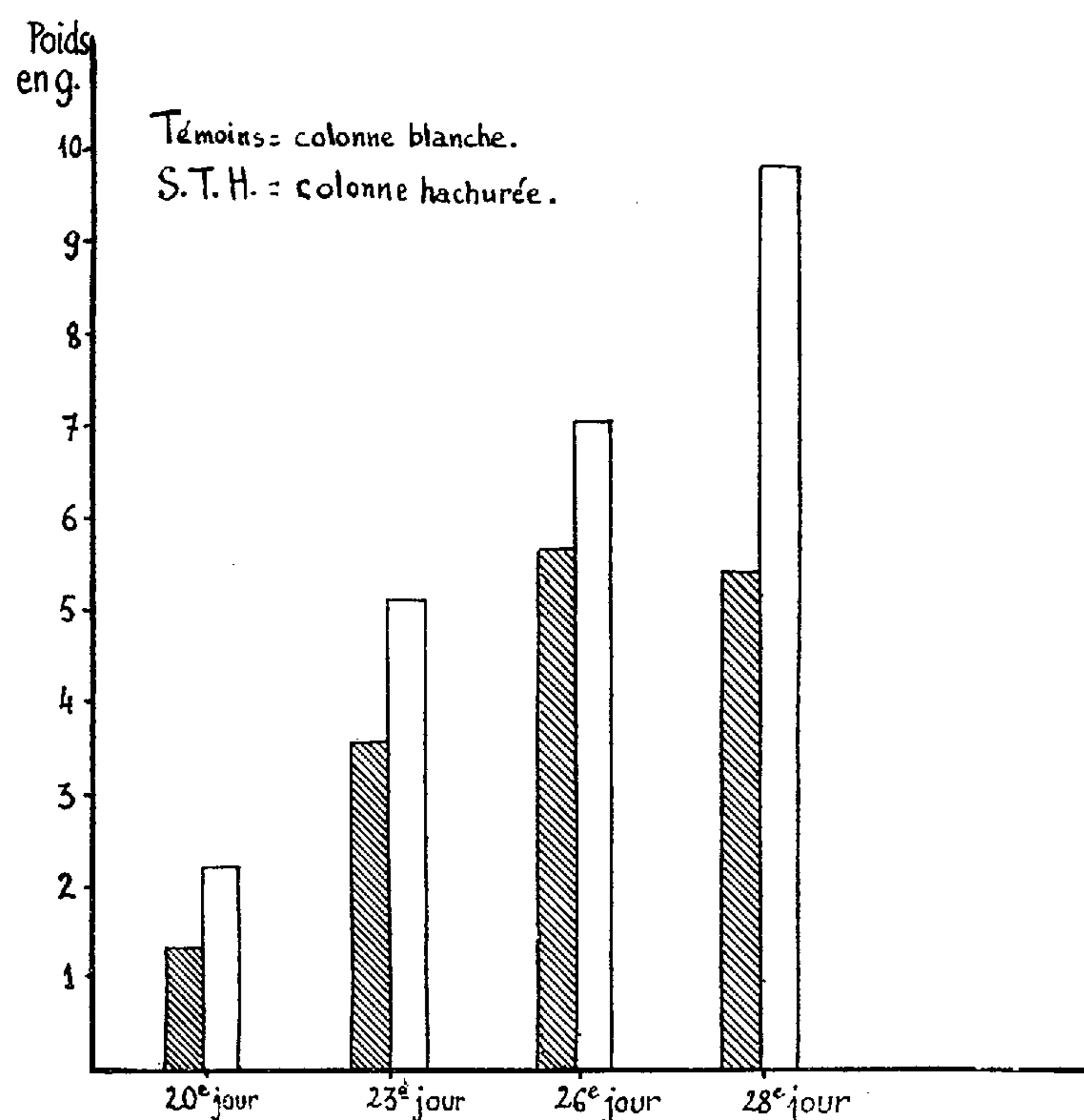
Nos observations montrent que l'hormone somatotrope ne stimule pas la croissance fœtale du Rat mais l'inhibe, elles dissipent les contradictions qui existaient entre les résultats obtenus par l'hypophysectomie et l'hormonothérapie et permettent d'affirmer que la croissance embryonnaire du Rat échappe au contrôle hypophysaire.

Plusieurs auteurs : H. M. Teel (1), L. W. Sontag (2), R. M. Watts (3), ont montré que l'injection à la ratte gestante d'extraits hypophysaires bruts riches en hormone somatotrope provoque un développement démesuré des fœtus. De même G. I. Hulquist (4) et W. C. W. Nixon (5) utilisant la somatotrope purifiée obtiennent chez la ratte un gigantisme fœtal constant. Tout en notant une prolongation de la durée de la gestation, Hulquist, attribue le gigantisme fœtal à une action directe de l'hormone somatotrope (STH) sur le métabolisme protéique de la mère ou du fœtus. Ces résultats ont fait admettre que l'hormone somatotrope contrôlerait

(1) *Amer. J. Physiol.*, 79, 1926, p. 170.
(2) P. L. Munson, *Amer. J. Physiol.*, 108, 1934, p. 593.
(3) *Amer. J. Obst. Gyn.*, 30, 1935, p. 174.
(4) Engfeirt, *Acta Endocrinol.*, 3, B, 1949, p. 365.
(5) *Ann. Endocr.*, 15, 1954, p. 20.

le développement embryonnaire comme la croissance juvénile, F. G. Young [6] a même suggéré que pendant la gestation l'hypophyse secrèterait des quantités accrues de somatotrope.

Nous avons examiné ce problème en traitant des rats du 3ᵉ au 16ᵉ jour de la gestation par un extrait somatotrope (Choay) à raison de 10 U. I. par jour. Dans une première série d'expériences on laisse évoluer la gestation jusqu'à son terme, dans une deuxième expérience les fœtus sont prélevés au 19ᵉ et 20ᵉ jour de la gestation.



Le traitement provoque une augmentation notable du poids de la mère et prolonge la durée de la gestation de 3 à 6 jours. Les fœtus tous mort-nés, sont gros, leur poids est de 6 à 7 g au lieu de 4,5 à 5 g pour les témoins. Ce résultat qui est en accord avec les données de la littérature nous a toutefois paru surprenant, car l'ablation de l'hypophyse maternelle de même que la destruction de la glande fœtale [A. Raynaud [7], A. Jost [8]] ne semble pas ralentir la croissance des fœtus chez la Souris et le Lapin.

(6) *Exposés Bioch. Med.*, 15, 1953, p. 1.

(7) M. Friley, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 596.

(8) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 322.

Par ailleurs, le poids moléculaire élevé de la STH rend peu probable son passage transplacentaire.

L'examen des fœtus prélevés au cours de la gestation conduit à une interprétation différente et lève les contradictions qui semblaient exister entre les résultats de l'hypophysectomie et de l'hormonothérapie. En effet les embryons des mères traitées par la STH sont plus petits au 20[e] jour de la gestation que les témoins : le poids moyen de 68 fœtus est de 1,22 g contre 2,18 g pour les témoins. La diminution de poids des embryons des mères traitées par la STH est de 80 % par rapport aux témoins. D'autre part, lorsque l'on compare le poids des nouveau-nés des mères traitées par la STH qui naissent entre le 24[e] et le 28[e] jour de la gestation à des ratons du même âge réel, c'est-à-dire correspondant à 2 à 6 jours du post-partum, on constate que ces derniers sont toujours plus lourds. La différence en faveur des témoins est en moyenne de 40 à 50 % (voir *fig.*).

Les résultats de deux expériences s'avèrent donc concordants et montrent que l'augmentation pondérale des nouveau-nés qui a fait conclure au gigantisme fœtal n'est en réalité qu'apparente et uniquement due à la prolongation de la vie intra-utérine. Ainsi, contrairement à l'opinion généralement admise, la STH non seulement ne stimule pas, mais ralentit la croissance embryonnaire du Rat.

Les causes de l'inhibition observée sont difficiles à expliquer. On serait tenté d'incriminer l'intensification de l'anabolisme protéique de la mère qui priverait le fœtus d'une partie des matériaux qui lui sont normalement destinés. Mais des expériences complémentaires nous ont montré que la croissance fœtale n'est inhibée que lorsque le traitement somatotrope est institué avant le 5[e] jour de la gestation. Aussi nous paraît-il plus vraisemblable d'attribuer cette inhibition à une perturbation précoce indirecte.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence exercée par des extraits de cordon ombilical humain sur la croissance de fibroblastes embryonnaires cultivés* in vitro. Note de MM. **Étienne Lasfargues**, **Philippe Daniel** et **Albert Delaunay**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les extraits de cordon ombilical humain contiennent un facteur de croissance dont l'effet sur des cultures de myoblastes embryonnaires est extrêmement sensible et supérieur à celui de l'extrait embryonnaire. Ce facteur, partiellement thermostable, n'exerce qu'un effet temporaire sur des cultures à long terme. Il semble que la stimulation initiale mérite d'être placée sous la dépendance des mucoprotéines du milieu.

L'effet stimulant exercé en culture de tissus par le sérum ombilical humain et même par des extraits placentaires a été maintes fois signalé. Aucun auteur cependant, du moins à notre connaissance, n'a encore parlé

de l'action stimulante pourtant bien supérieure exercée par les extraits de cordon ombilical. C'est là précisément l'objet de ce travail.

Techniques. — Des cordons ombilicaux fraîchement récoltés sont lavés plusieurs fois dans une solution de Ringer, égouttés, pesés puis broyés dans le mélangeur de Durel et Sausse en présence d'autant de millilitres de Tyrode pénicilliné que de grammes de cordon. Après centrifugation, le surnageant recueilli, très limpide, représente l'extrait de cordon au 1/2. L'action de cet extrait est étudiée aux dilutions respectives de 1/2, 1/4, 1/5e, 1/10e comparativement à des dilutions identiques d'extrait embryonnaire et des témoins entretenus en solution de Tyrode. Les méthodes de culture utilisées sont principalement la technique des gouttes pendantes et celle des cultures en masse, sur verre, telle que nous l'avons récemment mise au point (1). Des mesures de surface réalisées chaque jour au micromètre oculaire permettent d'apprécier l'accroissement en surface des cultures en goutte en fonction du temps.

Résultats. — 1° L'effet des extraits de cordon se traduit en culture par une extraordinaire activité cellulaire et une augmentation sans cesse croissante de la surface couverte par les tissus de nouvelle formation. Cette augmentation est 1,5 à 2 fois supérieure à celle obtenue avec l'extrait embryonnaire classique et 4 fois plus importante que celle des cultures témoins. L'action de l'extrait de cordon n'est cependant que temporaire. Des cultures en masse, sur verre, en tubes roulants, n'ont pu être entretenues plus de trois semaines dans ces milieux. Il ne s'agit donc pas à proprement parler, d'un facteur nutritif.

2° Quel est ici le principe actif ? Nous l'ignorons encore mais différentes raisons nous orientent dès maintenant vers une intervention des mucoprotéines : *a*. La richesse du cordon en mucoprotéines est une chose bien connue; *b*. Après chauffage à 100°, notre milieu reste limpide. Bien que très pauvre en protéines précipitables, il provoque encore une accélération de croissance deux fois supérieure à celle des témoins; *c*. L'acide acétique dilué entraîne au contraire, une précipitation relativement abondante; *d*. Dans une série d'expériences particulières, nous avons soumis nos extraits à l'action d'une hyaluronidase purifiée obtenue à partir de testicules de taureau. Ces extraits traités entraînent en culture de tissus, une *chute de la valeur moyenne des surfaces d'environ* 50 % comparativement à celle obtenue avec les extraits non traités. Ces faits sont à rapprocher des résultats obtenus par G. H. Paff et S. Seifter (2) étudiant l'effet de l'hyaluronidase sur la croissance des os cultivés *in vitro*. Précisons que cet

(1) E. Lasfargues, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 501.
(2) *An. Rec.*, 106, 1950, p. 525-537.

effet inhibiteur n'est pas dû à une toxicité quelconque de l'hyaluronidase. Une série de cultures entretenues dans une solution de Tyrode contenant une proportion d'enzyme identique à celle de la série expérimentale a même présenté une légère supériorité sur les cultures maintenues dans la solution de Tyrode seule.

Les recherches en cours nous permettront certainement de préciser les données apportées déjà par cette Note préliminaire.

HÉMATOLOGIE. — *Sur des formations particulières observées au microscope électronique dans certaines cellules leucémiques.* Note de M. **Marcel Bessis** et Mme **Janine Breton-Gorius**, transmise par M. Albert Policard.

Il existe dans certaines cellules des leucémies myéloïdes humaines des plages, de dimensions et de formes variables, situées dans le cytoplasme, et qui n'ont pas été observées jusqu'à présent dans les cellules normales.

Dans trois cas de leucémies humaines de type myéloblastique, après l'examen d'un millier de cellules environ, nous avons pu constater au microscope électronique, des formations cytoplasmiques singulières qui semblent avoir échappé jusqu'à présent à l'attention des observateurs.

Technique. — Sang recueilli dans le liquide fixateur [acide osmique tamponné suivant G. E. Palade (1) ou mélangé à ce liquide après sédimentation des globules blancs]. Déshydratation, inclusion dans le méthacrylate de butyle. Coupes au microtome de F. S. Sjöstrand (2) sur couteaux de verre (3). Coupes d'épaisseur variant entre 200 et 500 Å.

La description des images obtenues fera l'objet d'un autre travail (4); nous nous bornons ici à la description générale de ces formations cytoplasmiques.

Dans un certain nombre de cellules leucémiques on observe des espaces clairs, dont les plus grands sont parfois assez volumineux, puisqu'ils mesurent environ 3 μ sur 1 μ. Leur forme est généralement allongée, souvent recourbée, quelquefois en croissant. L'aspect dépend naturellement de l'incidence des coupes. Dans plusieurs cellules, on trouve des plages beaucoup plus petites, arrondies, mesurant environ 0,5 μ de diamètre. Le contenu de ces formations présente deux aspects principaux : tantôt il s'agit d'une masse d'aspect filamenteux, avec quelques aspects tourbillonnaires : tantôt il est constitué de granulations de dimension régulière, dont le diamètre moyen se situe aux environs de 250 Å.

(1) *J. Exp. Med.*, 95, 1952, p. 285.
(2) *Experientia*, 9, 1953, p. 114.
(3) Latta et J. F. Martmann, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 74, 1950, p. 436.
(4) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Rev. Hemat.* 10, 1955, (sous presse).

Le caractère morphologique essentiel de ces formations est leur aspect flou, peu dense au microscope électronique; aucune structure cytoplasmique dense ne les pénètre. Aucune ligne précise n'entoure ces formations. Leurs limites sont cependant bien marquées par leurs différences d'aspect avec le cytoplasma.

Les cellules leucémiques ont présenté ces formations dans un pourcentage de 3 à 30 %; jamais elles n'ont été vues dans des cellules mûres mais seulement dans des myéloblastes et des promyélocytes, c'est-à-dire des stades jeunes.

Ces formations sont tout à fait distinctes du centre cellulaire et de la zone de Golgi : on peut, dans une même cellule, rencontrer ces formations côte à côte.

Dans plusieurs cas, nous avons pu réaliser des coupes en série; elles ont montré la forme ovoïde très allongée de cette zone. L'hypotonie du milieu, qui modifie considérablement l'aspect du cytoplasme et des formations ergastoplasmiques, n'a aucune action sur son aspect.

Ces formations semblent être des dégénérescences cytoplasmiques particulières, non vues jusqu'à présent dans des cellules normales, et n'existant ni dans tous les cas de leucémies, ni dans toutes les cellules des cas où elles sont présentées. Ces zones rappellent par divers points les « corps d'inclusion » constatés dans certaines cellules parasitées par un virus (tel par exemple celui reproduit dans la figure 1 de la Note de MM. Bernhard, Harel et Oberling sur le virus de Shope). Toutefois rien, dans l'état actuel de nos connaissances, n'autorise à aller actuellement au-delà d'une simple évocation purement morphologique.

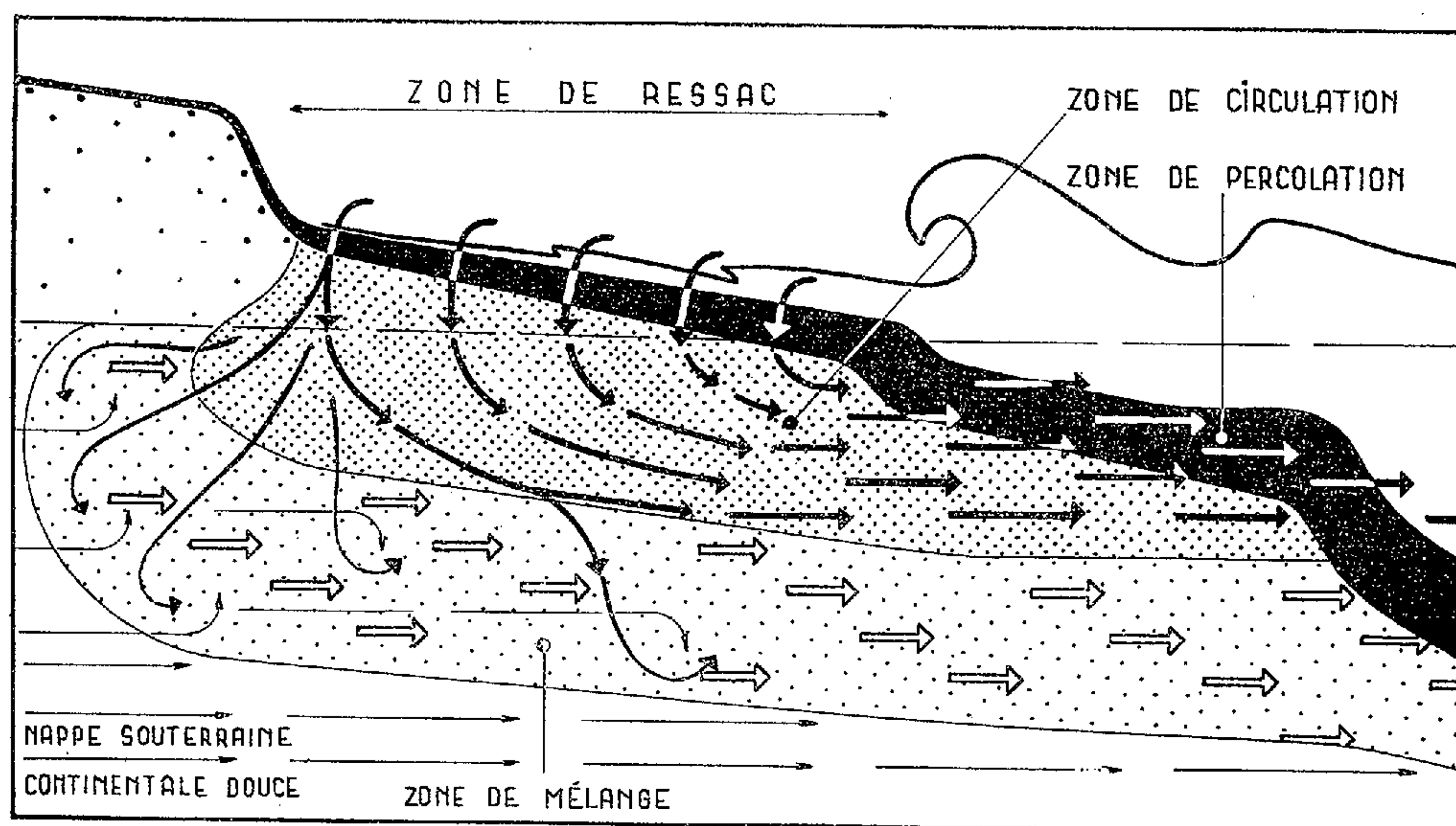
ÉCOLOGIE MARINE. — *Sur le mélange des eaux d'infiltrations marines et des eaux phréatiques continentales sous une plage d'une mer sans marées.* Note de M. **Claude Delamare Deboutteville**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une mer sans marées la plage de sable constitue une région frontalière entre deux mondes, mais demeure, en un certain sens, un tout isolé. Sur toute l'étendue du prisme littoral, le sable constitue un milieu fermé aux colonisations marines. Seule la portion tout à fait superficielle, directement en contact avec la mer, est peuplée, sur quelques centimètres d'épaisseur, par un contingent marin benthique spécialisé. Ce contingent s'amenuise encore dans la zone de déferlement (zone des Otoplanides) où ne subsistent plus guère que quelques espèces particulièrement adaptées à soutenir, au cours de tout leur développement, les effets du choc brutal des vagues. C'est à la limite de cette zone, sur la ligne que ne mord pas le ressac des vagues par temps calme, que commence la plage d'une mer sans marées ou à marées faibles. C'est là que

s'arrêtent les animaux marins de surface si l'on excepte quelques formes peuplant les sables humides.

Sur sa frontière opposée la plage marque, au niveau des dunes, la première limite de l'ambiance maritime.

Bande frontalière en surface, elle est, en fait, en profondeur une zone d'échanges nombreux et de communications permanentes. C'est sous la plage que se déversent lentement toutes les eaux perdues du continent, eaux qui filtrent au travers des assises perméables superposées, pour se mélanger bien souvent dans cette solution de continuité avant de percoler lentement dans la mer sur toute l'étendue des sables du prisme littoral. En sens inverse, lors des grandes tempêtes, les vagues déferlant fort loin et les embruns atteignant la plage haute, apportent, par « buvardage », du sel et des débris nutritifs en profondeur.



Coupe d'une plage d'une mer sans marées, par tempête. La portion benthique spécialisée, y compris la zone d'hygropsammon au-dessus du niveau moyen, est marquée en noir. La circulation des eaux marines est indiquée par des flèches noires épaisses, les flèches minces étant réservées aux eaux phréatiques continentales et les flèches creuses aux eaux souterraines continentales saumâtres.

Selon que le débit des nappes phréatiques continentales sera plus ou moins intense ou que l'action de la mer se fera plus ou moins sentir, le domaine des eaux souterraines littorales sera différemment impressionné. Prenons plusieurs exemples :

— Quelques temps après de fortes pluies sur le continent (la période de cheminement phréatique pouvant atteindre, parfois, quelques mois, *cf.* Koehne, de Lapparent, etc...) l'apport continental étant intense, le front des eaux douces souterraines va s'approcher beaucoup, en surface, de la ligne de rivage; en profondeur l'eau douce va percoler massivement dans toute l'étendue du

prisme littoral, pouvant jouer alors un rôle biologique important et, à notre sens, assumer un rôle dans la formation des grandes rides sous-marines.

Que le même phénomène se produise en pleine période de tempêtes, avec buvardage, au niveau de la plage, d'importants volumes d'eau de mer, et le phénomène perdra toute netteté, par suite de l'extension latérale de la zone de circulation, la zone de mélange, à caractères plus ou moins saumâtres, se trouvant reportée latéralement vers la plage haute (*fig.* 1).

Ainsi, selon que les influences continentales ou marines seront conjuguées ou opposées, les eaux souterraines littorales vont subir des variations importantes tant de la salinité que de la température.

Si l'on se place en un point déterminé topographiquement, par exemple à la limite supérieure de la zone de ressac, au niveau de la microfalaise, emplacement où l'on atteint aisément la zone de mélange au delà de la zone de circulation la température variera depuis + 4°C (température la plus froide observée par nous dans le golfe du Lion, correspondant à des eaux de fonte des neiges) jusqu'à + 30°C en plein été. La salinité ira depuis 2 g ClNa par litre jusqu'à 40 g/l aux moments de circulation minimale lorsque joueront les phénomènes d'évaporation estivale sur ces plages très chaudes.

Cette instabilité en un point ne fait que manifester les importants déplacements du front de mélange. Dans un milieu aussi instable du point de vue microclimatique et physico-chimique n'ont pu subsister que des espèces très eurythermes et euryhalines. Nous l'avons démontré pour le crustacé Mystacocaride *Derocheilocaris remanei* Delamare et Chappuis qui se reproduit indifféremment de + 8°C à + 25°C, et depuis 5 g/l ClNa jusqu'à 40 g/l ClNa [1]. Plus d'une centaine d'espèces nouvelles pour la science ont été trouvées dans ce milieu original au cours de nos prospections méditerranéennes. Elles présentent des caractères morphologiques et biologiques très spéciaux [2]. Les eaux souterraines littorales constituent leur habitat de prédilection et leur base de départ pour leur expansion vers les espaces souterrains continentaux.

PHYSIQUE CELLULAIRE. — *Variations lentes et périodiques du potentiel de membrane associées à des groupes de pointes* (*Neurone géant d'*Aplysia). Note (*) de Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis** et M. **Nicolas Chalazonitis**, transmise par M. Albert Policard.

Par dérivation endocytaire on peut mettre en évidence sur le soma géant d'*Aplysia* de lentes dépolarisations transitoires de la membrane, dont la vitesse de développement est mise en relation avec la fréquence des groupes de pointes qu'elles suscitent.

(1) C. Delamare Deboutteville, *Vie et Milieu*, 4, n° 3, 1953, p. 321-380.
(2) A. Remane, *Verh. Deutsch, Zool. Ges. Wilhelmshaven*, 1951, p. 327-359.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

Par dérivation exocytaire, l'activité autoentretenue du soma d'*Aplysia* se manifeste initialement par pointes isolées réitérées à période constante et, plus tard, par groupes de pointes de haute fréquence, séparés par des intervalles de silence dont la durée dépend du nombre des pointes composant les groupes. Alors, la dérivation des potentiels à grande amplification a montré une lente négativité sur laquelle se greffe le groupe de pointes, suivie d'une lente positivité (1).

Par dérivation endocytaire, les données ont confirmé ces résultats, avec l'inversion de signe attendue : sur la pente ascendante d'une onde lente positive (onde de dépolarisation membranaire), se greffent 2 à 30 pointes dont le nombre et la fréquence sont fonction directe de cette pente. A l'intérieur de chaque groupe, la configuration des pointes subit une évolution plus ou moins prononcée, se reproduisant typiquement au cours des

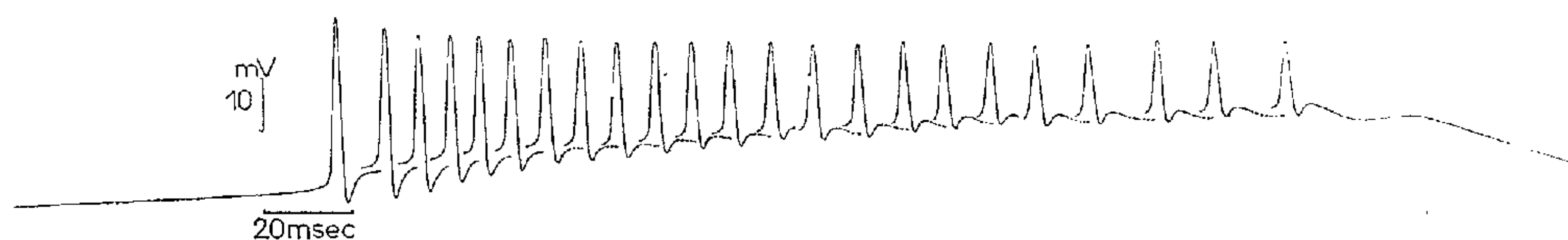


Fig. 1. — Oscillogrammes endocytaires des pointes consécutives appartenant à un groupe greffé sur une lente onde de positivité. Le signal de temps indique 20 ms pour l'échelle des pointes et 200 ms pour l'échelle relative aux périodes. De tels groupes, composés de 20 à 25 pointes ont été observés pendant 10 mn, réitérés à la fréquence de 1 par 15 s Partout, enregistrement après amplification à liaisons continues.

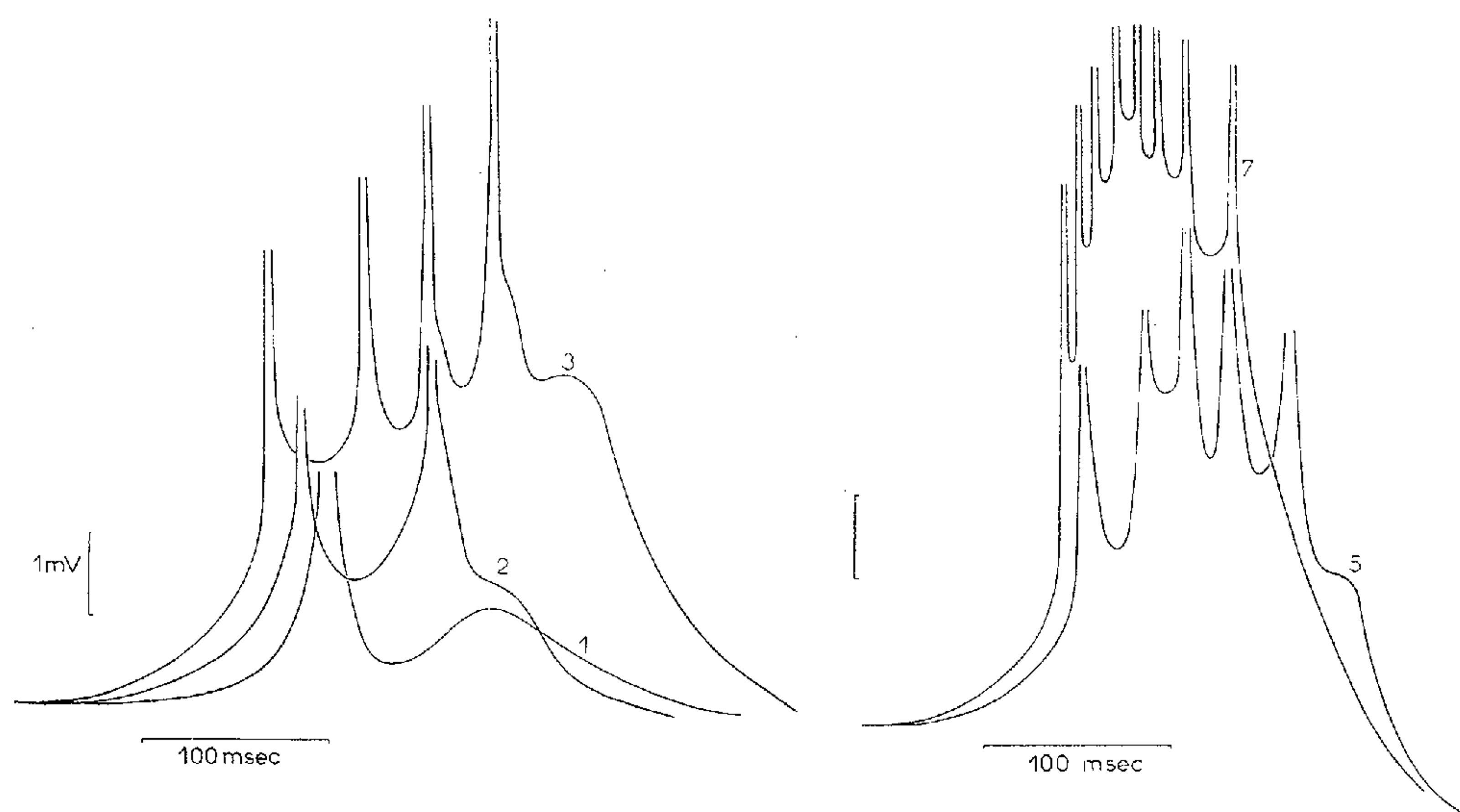


Fig. 2. — Oscillogrammes superposés de groupes de pointes portées sur une onde lente, enregistrés respectivement 2, 3, 5, 7 mn après le premier (signalé 1), sur un soma géant d'*Aplysia* soumis à l'action du pyruvate de sodium. Au cours des groupes consécutifs, avec l'accroissement de la pente ascendante de l'onde porteuse, croît la fréquence des pointes qui s'y greffent.

(1) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. Physiol.*, 3, 1949, p. 547.

groupes consécutifs. Elle peut porter sur la fréquence, l'amplitude, la durée des pointes positives et sur la configuration de leurs post-potentiels négatifs et positifs ([2]). Dans l'exemple de la figure 1, des prépotentiels oscillatoires amortis suivent les dernières pointes (d'amplitude réduite) du groupe. De tels types d'activités complexes se reproduisant périodiquement constituent de véritables « motifs » (« patterns ») d'activités unicellulaires.

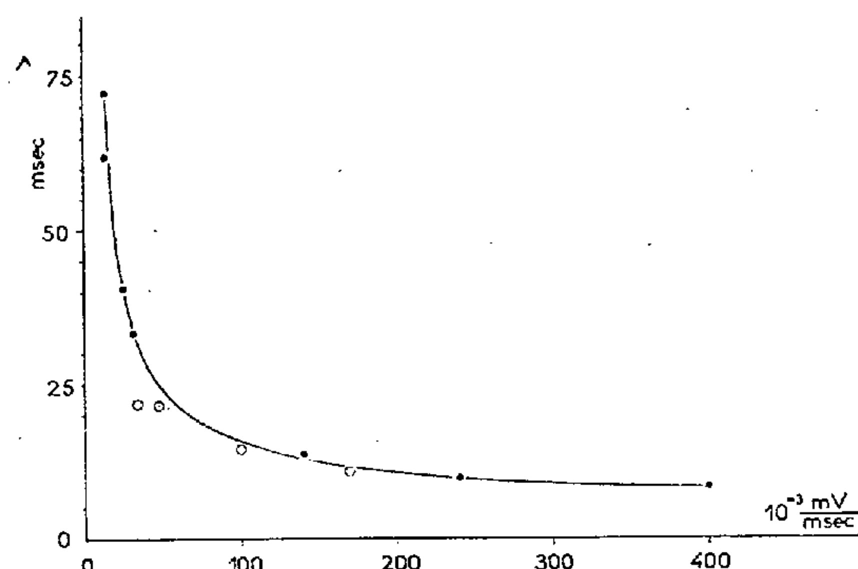


Fig. 3. — En abscisses : maximum de la pente ascendante de l'onde porteuse; en ordonnées, valeur de la plus faible période du groupe de pointes qui s'y greffe. Chiffres d'après deux séries d'oscillogrammes analogues à ceux de la figure 2, obtenues sur deux somata géants.

L'activation du neurone par une solution de pyruvate de sodium (à 0,6 M) peut déterminer l'apparition de « motifs » du même genre, ultérieurement susceptibles d'évoluer au cours de leur réitération. C'est le cas des groupes d'activités de la figure 2, enregistrés sur le même soma. L'ensemble de tels cas permet de connaître la relation entre le maximum de la pente ascendante de l'onde porteuse (évalué par différentiation graphique sur l'oscillogramme) et le minimum de la période des pointes qui s'y greffent (*fig.* 3).

La pente maximum de la dépolarisation membranaire pouvant servir à évaluer, à un facteur constant près (capacité de la membrane), le courant transmembranaire maximum, cette dernière relation exprimerait aussi la fréquence maximum des pointes d'un groupe, en fonction du courant de membrane qui le suscite.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'acides aminés iodés N-terminaux dans la thyroglobuline de porc.* Note de MM. **Jean Roche, Raymond Michel, Jacques Nunez** et Mlle **Gabrielle Lacombe**, transmise par M. Maurice Javillier.

Les modalités de la formation des hormones thyroïdiennes et de leur libération par la protéolyse intraglandulaire sont nécessairement reliées à la

([2]) A. Arvanitaki-Chalazonitis et N. Chalazonitis, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 349.

structure de la thyroglobuline; aussi l'étude des acides aminés N-terminaux de celle-ci présente-t-elle un intérêt particulier. Nous l'avons fait porter sur la thyroxine et sur ses précurseurs, la 3.5-diiodotyrosine et la tyrosine. Nous avons cherché pour cela à caractériser les deux premiers corps à l'état de phénylthiohydantoïnes ([1]) et la tyrosine à l'état de dérivé dinitrophénylé ([2]).

La synthèse d'un ensemble de phénylthiohydantoïnes (PTH) nouvelles servant de corps de référence a été réalisée et l'on trouvera indiqués ci-dessous quelques-uns de leurs caractères ([3]).

Produit étudié.	I % trouvé.	I % théorique.	Point fusion (° C).	R_f (15°) anisol-heptane (50 : 50).
PTH de 3-monoiodotyrosine..........	29,0	29,7	195	0,53
» 3 : 5-diiodotyrosine..........	44,8	46,0	157	0,81
» 3 : 5-diiodothyronine.........	40,6	39,5	205	0,53
» 3 : 5 : 3'-triiodothyronine.....	49,4	49,6	140	0,59
» thyroxine....................	56,7	56,8	244	0,20

2,5 g de thyroglobuline de porc ([4]) dissous dans 200 cm³ d'un mélange à parties égales d'eau et de pyridine ont été traités par 5 cm³ d'isothiocyanate de phényle à pH 8,6 (addition par petites portions de 46,6 cm³ de NaOH 0,1 N en 1 h). La phénylthiocarbamylprotéine est précipitée à pH 5,0, séchée sous vide et l'on en sépare les dérivés substitués des acides aminés N terminaux libérés par hydrolyse (H Cl N, 30 mn à 100° en tube scellé). On extrait ces dérivés par l'éther et le résidu d'évaporation de leur solution, repris par le *n*-butanol, est soumis à l'analyse chromatographique sur papier Whatman n° 1. La révélation des taches des PTH des acides aminés iodés a été opérée par la réaction de C. N. Bowden et N. F. Mac Lagan ([5]) au moyen de solutions de sulfate cérique à 10 % et d'arsénite de sodium à 5 % dans SO_4H_2 N (zone blanche sur fond jaune).

La présence de thyroxine et de 3:5-diiodotyrosine dans des résidus N-terminaux a été ainsi caractérisée et l'on a dosé l'iode ([6]) dans les taches des chromatogrammes renfermant leurs dérivés. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau suivant :

([1]) P. Edman, *Acta. Chim. Scandin.*, **4**, 1950, p. 277 et 283; *Ibid.*, **7**, 1953, p. 700.

([2]) F. Sanger, *Biochem. J.*, **39**, 1945, p. 507.

([3]) Nous avons également préparé par synthèse les dérivés phénylthiocarbamylés des mêmes corps dans une première étape de la préparation des phénylthiohydantoïnes. On trouvera dans un prochain Mémoire le détail de ces synthèses.

([4]) Y. Derrien, R. Michel et J. Roche, *Biochim. Biophys. Acta*, **2**, 1948, p. 454.

([5]) *Biochem. J.*, **56**, 1954, vii.

([6]) W. Piotrowski, *J. Biol. Chem.*, **194**, 1952, p. 427.

Teneur en acides aminés iodés N-terminaux de la thyroglobuline de porc (Tx = *thyroxine*, DIT = 3:5-*diiodotyrosine*) *déterminés dans les phénylthiohydantoïnes dérivées de ces corps.*

Acide aminé étudié.	I total de l'echantillon étudié (µg).	Microgrammes d'acide aminé N-terminal par gramme de protéine.	Pour 100 de l'acide aminé à l'état de résidu N-terminal.
Thyroxine	42	74	3,6
3:5-diiodothyrosine	138	300	6,0

Le fait que la 3-monoiodotyrosine et la 3 : 5 : 3'-triiodothyronine n'ont pas été mises en évidence à l'état de PTH-dérivé n'implique pas nécessairement qu'elles ne participent pas à des résidus N-terminaux; elles peuvent être présentes en quantité minime.

Par ailleurs, l'existence de résidus N-terminaux de tyrosine ([7]) a été démontrée par la caractérisation chromatographique de DNP-tyrosine dans la thyroglobuline de porc traitée par le dinitrofluorobenzène ([2]). Si l'on tient compte du fait que cet acide aminé est retrouvé en partie à l'état de dérivé diiodé, il apparaît qu'il constitue d'assez nombreux résidus N-terminaux de la protéine.

Conclusions. — La thyroglobuline de porc renferme des résidus N-terminaux de tyrosine, de 3 : 5-diiodotyrosine et de thyroxine. Il en découle que son ioduration physiologique porte, au moins en partie, sur ces résidus. Il est possible que cette particularité de structure facilite l'halogénation de certains résidus de tyrosine, leur condensation en thyroxine après celle-ci ([8]) et la libération des hormones thyroïdiennes par la protéolyse intraglandulaire.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Étude directe de la fixation d'un inducteur de la β-galactosidase par les cellules d'*Escherichia coli. Note de MM. **Georges N. Cohen** et **Howard V. Rickenberg**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le thiométhyl-β-D-galactoside radioactif est fixé spécifiquement par *E. coli*. Le nombre des sites fixateurs augmente au cours de l'induction de la synthèse de la β-galactosidase.

Le thiométhyl-β-D-galactoside (TMG) est un puissant inducteur de la synthèse de la β-galactosidase chez *Escherichia coli* (Cohen-Bazire et Monod, observations inédites). Or ce corps n'est pas hydrolysé par l'enzyme ni métabolisé de façon appréciable par les bactéries, dont il n'affecte pas la croissance.

([7]) Nous nous sommes assurés que la tyrosine identifiée à l'état d'acide aminé N-terminal ne provenait pas d'une déshalogénation de son dérivé 3 : 5-diiodé.

([8]) Le fait que l'alanine est un acide aminé N-terminal relativement abondant (caractérisation à l'état de DNP-dérivé) est favorable à cette manière de voir.

Le TMG devait donc se prêter à l'étude de la fixation d'un inducteur d'enzyme par les cellules inductibles (¹). Nous avons utilisé du TMG marqué par le ^{35}S, ce qui nous a permis de mettre en évidence une corrélation entre la fixation de l'inducteur et l'induction de la synthèse.

Il était nécessaire d'étudier la fixation du TMG dans des conditions telles qu'aucune synthèse d'enzyme ne puisse se produire. C'est pourquoi nous avons utilisé le 5-méthyltryptophane qui, en l'absence de tryptophane exogène, inhibe la synthèse de la β- galactosidase chez *E. coli*.

On prépare une culture non induite et une culture induite au maximum (inducteur : TMG non radioactif 2.10^{-4}M ou mélibiose 10^{-3}M). On lave les bactéries cinq fois et on les remet en suspension dans du milieu synthétique contenant du succinate (2,5 ‰) additionné de 5-méthyltryptophane 5.10^{-4}M. On attend l'arrêt de la croissance (10 à 30 mn) et on ajoute du TMG radioactif 10^{-4}M. Après 1 mn de contact (la quantité de TMG fixé n'augmente pas si le temps de contact est prolongé), on prélève un échantillon de la suspension, on le porte immédiatement à 0° et on centrifuge également à 0°. Après avoir éliminé soigneusement tout le surnageant, on fait bouillir le culot bactérien dans un volume connu d'eau distillée, ce qui extrait toute la radioactivité; après centrifugation, on étale 0,3 ml du surnageant sur une petite coupelle d'aluminium; on sèche et la radioactivité est mesurée à l'aide d'un compteur de Geiger.

Les résultats (*voir* tableau) montrent que les bactéries non induites, qui ne contiennent que des traces d'enzyme, ne fixent que des quantités insignifiantes de TMG, alors que les bactéries induites fixent et concentrent l'inducteur. D'autres expériences montrent que la fixation est d'autant plus élevée que la période de préinduction a été plus prolongée et que les bactéries contiennent plus d'enzyme.

La fixation du TMG n'a pas lieu à 0°C. Elle exige une source d'énergie (succinate) et la présence de phosphate minéral. Elle est supprimée par le dinitrophénol (M/200) et par l'azoture de sodium (M/200). Elle se fait aussi bien en présence qu'en absence d'une source d'azote. Aucune fixation n'est observée avec les bactéries traitées par le toluène, même en présence d'ATP (on sait que le toluène n'inhibe pas l'activité de la β-galactosidase; bien au contraire, il permet de révéler totalement l'enzyme intracellulaire).

Enfin, si l'on ajoute un analogue du TMG, le thiophényl-β-D-galactoside (TPG), en concentration suffisante (2.10^{-3} M) à des bactéries ayant fixé du TMG radioactif, ce dernier est très rapidement expulsé des bactéries. Cet effet est spécifique de la configuration galactosidique : le thiophényl-β-D-*glucoside* est sans action (*cf.* tableau). Rappelons que le TPG est un inhibiteur compétitif de l'induction alors que le glucoside correspondant est sans

(¹) *Cf.* les travaux de Pollock (*Brit. J. exp. Path.*, 32, 1951, p. 387) sur la fixation de pénicilline radioactive par *Bacillus cereus* en relation avec la synthèse induite de pénicillinase.

action (²), (³). Ces résultats indiquent que le ^{35}S est fixé dans les bactéries sur des surfaces pour lesquelles le TMG et le TPG ont une affinité spécifique. Le parallélisme entre les conditions de fixation du TMG et celles de l'induction d'une part, l'inhibition spécifique par le TPG de la fixation et de l'induction d'autre part, nous font penser que la fixation observée intervient effectivement dans le phénomène de l'induction.

Cette conclusion se trouve confirmée par l'observation (Monod, inédit) que les bactéries préinduites sont beaucoup plus sensibles à l'action inductrice de faibles concentrations de TMG que les bactéries non induites. Il y a, là encore (*cf.* tableau), un parallélisme remarquable entre la fixation du TMG et l'effet inducteur.

Fixation du TMG par les bactéries induites. Exclusion du TMG par le TPG.
Escherichia coli ML 30 (Lac⁺ inductible). Bactéries : 25 μg N/ml.

	Activité enzymatique (*).	Radioactivité fixée (**).
I. Bactéries non induites	2	38
» induites par TMG 10^{-4}M	1660	713
» induites par mélibiose 10^{-3}M.....	1660	538
II. Bactéries induites par TMG 10^{-4}M. Additions : TMG 10^{-4}M....................	550	182
Id., puis après 1 mn, thiophényl-β-D-galactoside 2.10^{-3}M......................	550	18
Id., puis après 1 mn, thiophényl-β-D-glucoside 2.10^{-3}M........................	550	179

(*) Millimicromoles d'*o*-nitrophényl-β-D-galactoside hydrolysé par minute et par millilitre de suspension bactérienne.
(**) Radioactivité extraite d'une quantité de bactéries correspondant à 1 ml de suspension bactérienne en coups-minute. Un minimum de 1000 coups-minute a été compté dans chaque cas.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence, dans le sang d'une hépatite épidémique, d'un agent infectieux de* 300 mμ *qu'on peut classer à la limite des rickettsies, à côté du groupe de la psittacose.* Note de MM. **Paul Giroud**, **Jean Jadin** et **Francis Roger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'une hépatite infectieuse, on a isolé du sang directement sur l'œuf de poule, des éléments de 200 à 300 mμ, certains arrondis, quelques-uns légèrement bacillaires. Ces éléments sont présents dans le cerveau, le rein, les ganglions mésentériques des animaux inoculés. Ils provoquent chez le lapin des anticorps fixant le complément vis-à-vis des souches X 14, V 14 et T 13.

Au 2ᵉ jour d'une affection humaine caractérisée par des frissons, un état nauséeux, des courbatures généralisées, du caillot sanguin broyé est inoculé,

(²) J. Monod, G. Cohen-Bazire et M. Cohn, *Bioch. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.
(³) M. Cohn et J. Monod, *Third Symposium of the Society of General Microbiology*, Cambridge University Press, 1953, p. 132.

dilué, dans la cavité vitelline d'œufs de poule incubés depuis 7 jours et à divers animaux de laboratoire. Le lendemain, le sujet présente un ictère qui va persister longtemps.

Il s'agit du 5e cas d'ictère infectieux survenant dans une famille où 11 personnes vont présenter le même syndrome. Le premier cas s'est produit en Normandie; depuis, les cas se sont échelonnés pendant plusieurs mois.

L'inoculation du caillot de sang broyé, dilué au 1/3, à l'embryon de poulet, a provoqué la mort de six embryons sur dix au 5e jour. Les membranes vitellines contiennent en abondance des corps punctiformes de 200 à 300 mμ, colorés en rouge au Macchiavello. Au cours de sept passages, les meilleurs résultats ont été obtenus aux 6e-7e jours.

L'inoculation péritonéale de ces membranes au lapin a provoqué des anticorps fixant le complément vis-à-vis des trois souches X 14, V 14 et T 13 à partir du 15e jour et encore présents aux 21e et 30e jours. Les inoculations intraveineuses au lapin provoquent la culture des corps punctiformes dans le cerveau, le rein et le poumon où l'on peut voir aussi des corps homogènes.

Ces mêmes membranes provoquent chez le cobaye une hyperthermie à partir du 6e jour et chez lui on constate non seulement des éléments punctiformes dans le cerveau, le poumon, le rein, les ganglions mésentériques, mais aussi dans certains organes, des éléments plus allongés ou de véritables corps homogènes de plusieurs microns, analogues à ceux décrits dans le typhus (1) et confirmés par Begg, Fulton et Van den Ende (2).

Les passages de ces membranes sur souris provoquent par voie nasale une hépatisation pulmonaire au 3e jour, avec présence plus ou moins grande de corps punctiformes, tandis que certaines souris présentent des tremblements comme les souris inoculées avec une souche d'encéphalomyocardite, souche V 14 (no 395, série Bukavu, Congo belge) (3).

Les passages directs du caillot sanguin, broyé, dilué au 1/3, dans le péritoine de la souris, ont provoqué chez deux souris sur huit une légère réaction caractérisée par un hérissement des poils, quelques ganglions axillaires, mais avec présence de bactéries.

Le cerveau et la rate de cobayes infectés avec des membranes vitellines, inoculés dans le péritoine de la souris, provoquent la maladie de la souris avec mise en évidence de corps punctiformes au 14e jour. Inoculées par voie nasale, les souris présentent une hépatisation pulmonaire et des ganglions axillaires au 13e jour; on peut mettre en évidence des corps punctiformes. Le passage de ces poumons provoque la maladie à partir

(1) P. Giroud et R. Panthier, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 45.
(2) *J. Path. Bact.*, 56, 1944, p. 109.
(3) P. Giroud et J. Jadin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2039.

du 7e jour et la présence d'innombrables corps punctiformes, ainsi que des corps granuleux et des colonies de corps punctiformes agglomérés.

C'est ainsi que les passages souris-souris permettent l'adaptation pulmonaire avec une pneumonie massive et des éléments punctiformes innombrables à partir du 3e jour.

Sur les souris inoculées, on voit selon les types de passage des localisations au niveau du poumon, le maximum de l'infection étant au 4e jour et les plus beaux résultats, les éléments les plus typiques et les plus antigéniques étant ceux du 3e jour. Lorsque l'on attend plus longtemps, ce n'est plus une affection pulmonaire qui est évidente, mais une affection encéphalitique.

Le sérum du sujet qui a fourni cette souche, réagit en agglutination uniquement sur la souche X 15, souche isolée du sang d'un sujet présentant un syndrome encéphalitique, dès le 2e jour et agglutine encore le 22e jour. En fixation cinétique ce sérum n'est positif qu'au début de l'affection vis-à-vis de la souche X 14. Toutes les réactions faites à notre demande, à la phase maximum des anticorps, par Mme Kolochine-Erber vis-à-vis des leptospires, sont négatives.

Deux sujets de cette famille traités à l'auréomycine dès les premiers jours de leur affection n'ont fait que des maladies transitoires et n'ont pas eu d'ictère, tandis que pour les autres, la maladie était typique.

PÉDOLOGIE. — *Nouvelle méthode de détermination du pouvoir ammonificateur des terres.* Note de M. **Jacques Kauffmann**, Mlle **Geneviève Boquel** et M. **Bernard Dabin**, présentée par M. Raoul Combes.

Cette méthode consiste à évaluer l'augmentation de l'activité nitrifiante d'une terre enrichie en substance organique azotée par rapport à l'activité nitrifiante de la terre témoin.

La méthode classique de mesure du pouvoir ammonificateur d'une terre consiste à doser l'ammoniac dégagé dans l'atmosphère par une terre enrichie en substance organique azotée ([1]).

L'un de nous ([2]) a montré que le pouvoir ammonificateur ainsi déterminé permet difficilement de tirer des conclusions sur l'état biologique et physicochimique des terres.

La méthode à la tyrosine ([3]) donne des renseignements sur la densité des germes capables d'attaquer cet acide aminé mais non sur son pouvoir ammonificateur ([2]).

([1]) J. Pochon et Y. T. Tchan, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 696.

([2]) Mlle G. Boquel, *Ann. Agro.* (sous presse).

([3]) Mlle H. de Barjac et J. Pochon, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 82.

Il nous a donc paru utile de chercher à déterminer le pouvoir ammonificateur d'une terre par une méthode qui traduise mieux son état biologique et, en conséquence, renseigne sur sa fertilité.

Cette méthode est basée sur le fait que les germes nitrificateurs, organismes autotrophes, ne peuvent nitrifier directement l'azote organique, celui-ci devant être, au préalable, transformé en azote ammoniacal par les bactéries ammonifiantes, permettant ainsi la prolifération des bactéries nitrifiantes. L'augmentation de l'activité nitrifiante de la terre enrichie en substance azotée par rapport à celle de la terre témoin non enrichie en cette substance traduira donc le pouvoir ammonificateur « utile » de la terre. Pour nos expériences, l'activité nitrifiante des terres traitées et des terres témoins a été mesurée après huit jours de culture à l'étuve à 29°.

L'activité nitrifiante de la terre est mesurée en notant la vitesse d'apparition et de disparition des nitrites (disparition due à l'oxydation des nitrites en nitrates) formés à partir d'un sel d'ammonium dans un milieu salin aqueux ensemencé avec un poids connu de terre ([4]). Cette méthode permet de suivre l'activité nitrifiante d'une terre d'une façon plus précise et plus représentative que les méthodes basées sur la recherche de la densité des germes nitreux et nitriques dans la terre : méthode des plaques au gel de silice ([5]), méthode des tubes à hémolyse ensemencés soit avec des grains de terre ([6]), soit avec des dilutions de terre ([7]).

Les études faites sur trois échantillons de terre de nature très différente sont rapportées dans les graphiques A, B et C.

Les principales caractéristiques de ces terres sont les suivantes :

N° des échantillons	I	II	III
Origine	France	France	Congo
Nature	Terreau	Argileuse	Sableuse
Carbone organique (%)	13,27	0,25	0,70
Azote total (%)	1,4	0,036	0,078
Rapport $\frac{C}{N}$	9,4	6,9	8,9
P_2O_5 assimilable (méthode chimique) (%)	0,57	0,002	0,015
P_2O_5 total (%)	1,87	0,06	0,06
pH	7	7,6	5,5
Activité des *Azotobacter*	Grande	Très grande	Nulle

Le pouvoir ammonificateur d'une terre sera d'autant plus grand que l'augmentation de l'activité nitrifiante de la terre traitée par rapport à

([4]) J. KAUFFMANN et Mlle G. BOQUEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 85, 1953, p. 365.

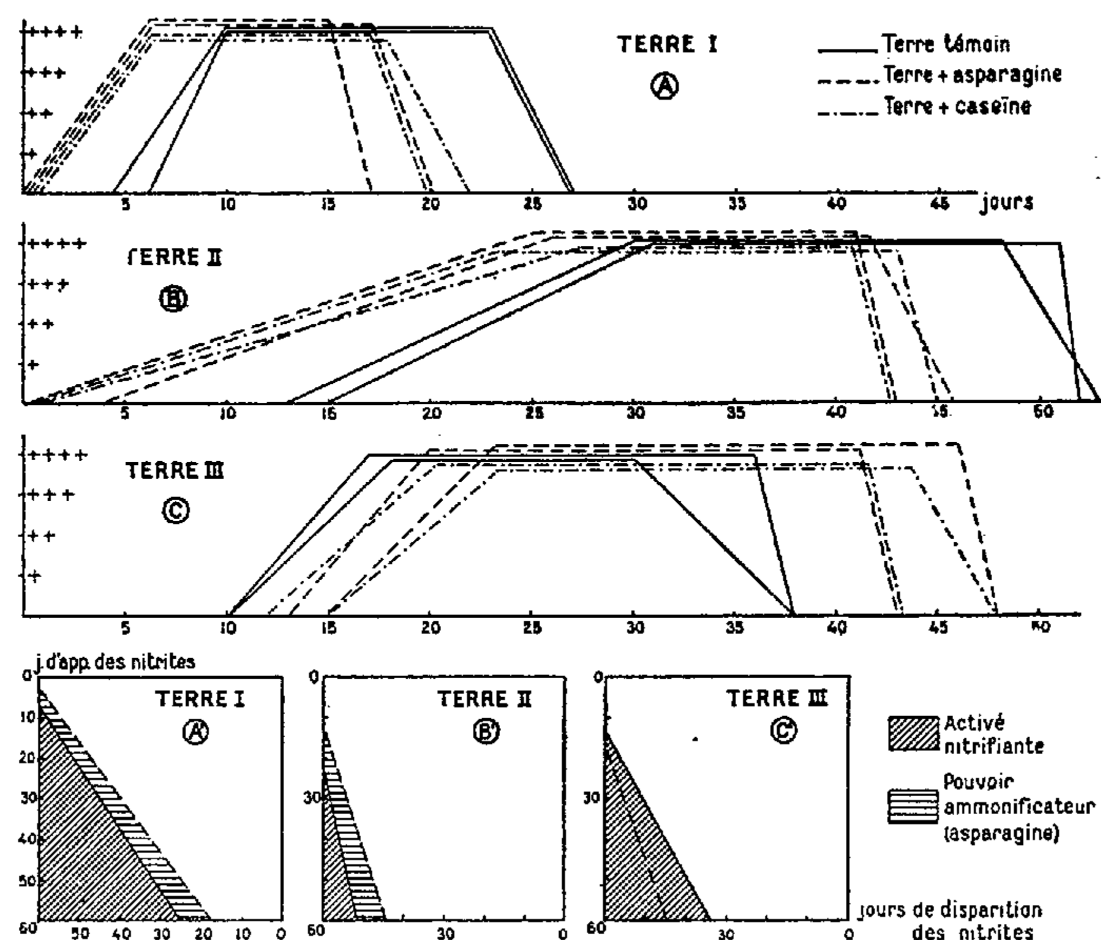
([5]) S. WINOGRADSKY, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1000.

([6]) J. KAUFFMANN, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 667.

([7]) Mlles O. COPPIER et H. DE BARJAC, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 118.

l'activité de la terre témoin sera plus grande et que l'activité nitrifiante de la terre traitée sera plus rapide.

Les figures A', B' et C' traduisent plus clairement l'activité ammonifiante des terres. Cette activité est représentée par des surfaces : celles-ci sont proportionnelles à la fertilité des terres étudiées (d'autres résultats



Courbes A, B et C. En ordonnée : intensité de la réaction de Griess; + coloration rose pâle, ++ coloration rose foncé, +++ coloration rouge, ++++ coloration rouge orange (le réactif précipite). En abscisse : nombre de jours de culture. — Figures A', B' et C'. Les jours d'apparition et de disparition des nitrites correspondent à une réaction moyenne de la réaction de Griess : ++.

ainsi que les détails d'expérience seront mentionnés dans une prochaine publication). La méthode classique (dosage de l'ammoniac dégagé dans l'atmosphère) nous a donné, par contre, des pouvoirs ammonificateurs identiques, aux erreurs d'expérience près, pour les trois terres ([2]).

Les traces de caséine ou d'asparagine apportées par la terre d'ensemencement dans le milieu liquide n'accélèrent pas la nitrification. Nous avons constaté, en effet, que la nitrification des ions Ammonium est ralentie par addition de ces substances organiques dans le milieu de culture.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 JANVIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'intégrale de Cauchy.*

Note (*) de M. **ARNAUD DENJOY**.

Dans cette Note faisant suite à celle du 24 janvier 1955, l'auteur étudie les conditions générales où une fonction d'une variable complexe, définie et dérivable en chacun de ses points spécialement à lui, est égale à l'intégrale de Cauchy.

Je rappelle les notations et les résultats contenus dans ma Note précédente. S est un ensemble fermé (borné). Le complémentaire $U_2 - S$ de S est formé de régions disjointes ρ_i de frontières respectives $\varphi_i (i = 1, 2, \ldots)$; φ_i, dont tout point est supposé frontière de l'extérieur de ρ_i, se compose de courbes de Jordan rectifiables $K_{i,p}(p = 1, 2, \ldots)$ et de leur ensemble d'accumulation θ_i, si p prend toutes les valeurs entières positives; $\lambda_{i,p}$ étant la longueur de $K_{i,p}$, on suppose $\sum_{i,p} \lambda_{i,p} = \lambda < \infty$; $K_i = \sum_p K_{i,p}$ a pour longueur $\lambda_i = \sum_p \lambda_{i,p}$; $K = \Sigma K_i = \sum_{i,p} K_{i,p}$ a pour longueur $\lambda = \Sigma\lambda_i$. Le sens positif de chacun des $K_{i,p}$ est négatif par rapport à ρ_i.

Nous avons montré que si $f(z)$ est définie sur S et possède en tout point a de S, et spécialement à S, une dérivée finie, il en résulte la propriété de Cauchy-Goursat. $\int_K f(z)\,dz = 0$,

II. Soit $\Theta = \Sigma\theta_i$, $\Phi = \Sigma\varphi_i = K + \Theta$. Posons

$$\psi_{n,q,p}(a) = \int_{K_{n,q,p}} |dz|\,|z-a|^{-p-1}; \qquad \psi_{n,p}(a) = \int_{K_n} = \sum_q \psi_{n,q,p}(a);$$

$$\psi_p(a) = \int_K = \sum_n \psi_{n,p}(a).$$

(*) Séance du 24 janvier 1955.

Tous les $\psi_{n,q,p}(a)$ existent si a appartient à $S - K$. Tout $\psi_{n,p}(a)$ existe tout au moins si a est dans $S' = S - \Phi$; $\psi_p(a)$ est une fonction de a, définie et semi-continue inférieurement sur S, infinie sur K. L'ensemble $S_p(A)[\psi_p(A) \leqq A]$, s'il existe, est fermé. S'_p désignera l'ensemble $S_p - S_p.\Theta \subset S - \Phi$; $S_p = \sum_p S_p(A)$ s'il existe est l'ensemble $\psi_p(a) < \infty (a \in S)$. L'intégrale

$$I_p(a) = \frac{p\,!}{2i\pi}\int_K \frac{f(z)\,dz}{(z-a)^{p+1}}$$

existe en tout point de S'_p et $|I_p(a)| < (1/2\pi)p\,!\,M\psi_p(a)$.

1° *Intégrale de Cauchy.* — Soit a un point de S'_0. Je dis que

$$f(a) = I_0(a) = \frac{1}{2i\pi}\int_K \frac{f(z)\,dz}{z-a};$$

r étant positif, soit $c = c(r) = c(a, r)$ le cercle ouvert $|z-a| < r$, et $t = t(r)$ sa circonférence $|z-a| = r$; a étant étranger à Φ, le rang minimum parmi les ρ_i joints à t (à c) croît indéfiniment quand r tend vers zéro. Soit k'_n un arc quelconque d'un $k_n = K_{i,p}$, k'_n étant étranger à c, mais ayant ses deux extrémités sur t. Posons $k' = \Sigma k'_n$; $\int_{K'} |dz|/|z-a|$ tend vers zéro avec r. Soit $2\eta'_n r$ la longueur de k'_n. La projection de k'_n sur t radialement depuis a donne un arc t'_n de t, long d'au plus $2\eta'_n r$. De chaque point de t'_n, normalement et extérieurement à t, menons un segment égal à $\eta'_n r$. Nous formons un domaine « en cloche » Δ'_n contenant k'_n; $\int_{k'_n} |dz|/|z-a| > 2\int_r^{r+r\eta'_n} dx/x = 2\log(1+\eta'_n)$. Si $\Sigma\eta'_n = \eta = \eta(r)$, $\int_{k'} |dz|/|z-a| > \log(1+\eta)$. Donc $\eta(r)$ est infiniment petit avec r.

Pour une plénitude de valeurs de r, t rencontre seulement un nombre fini de k_n et chacun en un nombre fini de points, en chacun desquels k_n a une tangente coupant t. Les t'_n en nombre fini séparent des arcs (ou points) u' de t, dont l'ensemble $u = \Sigma u'$ a une longueur totale supérieure à $(2\pi - 2\eta)r$. Les « cloches » Δ'_n en nombre fini ajoutées à c englobent la région $\rho' = \rho'(r) = c + \Sigma\rho_i$ (les ρ_i joints à c). La région infinie du complémentaire de ρ' a pour frontière une courbe simple de Jordan $k_0 = k_0(r)$, coïncidant avec u sur t et empruntant les k'_n (ou une partie d'entre eux) dans les Δ'_n. La longueur de k_0 est comprise entre $2\pi r$ et $2\pi r + 2\eta r$. Si k_0^- est la région finie de k_0, k_0^- contient ρ'; $S(r) = S - k_0^-.S$ a pour complémentaire l'ensemble $\Sigma'\rho_n(\rho_n.c = \emptyset) + k_0^-$. Les contours limitant ces régions sont $\Sigma' K_n + k_0 = K - \Sigma K_i + k_0$. Dans $S(r)$, $f(z)/(z-a)$ est en chaque point dérivable. Donc

$$\frac{1}{2i\pi}\left[\int_K - \Sigma\int_{K_i} + \int_{k_0}\right]\frac{f(z)\,dz}{z-a} = 0.$$

Sur k_0, $f(z)=f(a)+\delta\varepsilon(r)$, $|\delta|<1$ et $\lim\limits_{r=0}\varepsilon(r)=0$. La première intégrale est I_0. La seconde tend vers zéro avec r. La dernière est

$$-f(a)+\delta'\left(\frac{1}{2\pi}\right)(1+\eta)\,\varepsilon(r);\ (|\delta'|<1).$$

Donc $f(a)=I_0(a)$.

2° Supposons l'existence de S_{p+2}. Montrons que dans tout ensemble $S_{p+2}(A)$, $I_{p+1}(a)$ est la dérivée de $I_p(a)$ spéciale à $S_{p+2}(A)$.

Si $g(u)$ est une fonction analytique uniforme,

$$\frac{g(u+h)-g(u)}{h}=g'(u)+\frac{1}{h}\int_u^{u+h}(u+h-t)\,g''(t)\,dt,$$

l'intégration se faisant le long d'un chemin γ où $g(t)$ est régulière.

Faisons $h=-1$, $g(u)=u^{-m}$. Nous trouvons

$$(u-1)^{-m}-u^{-m}=mu^{-m-1}+m(m+1)\int_u^{u-1}(u-1-t)\,t^{-m-2}\,dt.$$

Soit $u=\alpha+i\beta$. Pour éviter la distinction des divers cas, prenons pour γ la demi-circonférence de diamètre $(u-1, u)$, supérieure si $\beta>0$, inférieure si $\beta<0$. Alors, sur γ, $|t|>|u|$ ou $|t|>|u-1|$ selon que $\alpha<1/2$ ou $\alpha>1/2$; $|u-1-t|<2$; la longueur de γ est π. L'intégrale est inférieure en module à

$$2\pi\tau^{-m-2}<\pi(|u|^{-m-2}+|1-u|^{-m-2}).$$

Changeant u en $(z-a)/\Delta a$ et m en $p+1$, on trouve ($|\delta|<1$)

$$\frac{(z-a-\Delta a)^{-p-1}-(z-a)^{-p-1}}{\Delta a}$$
$$=(p+1)(z-a)^{-p-2}+\pi\,\delta\Delta a(p+1)(p+2)(|z-a|^{-p-3}+|z-a-\Delta a|^{-p-3}).$$

Multipliant le tout par $(1/2i\pi)p!\,f(z)\,dz$ et intégrant sur K, on trouve

$$\frac{I_p(a+\Delta a)-I_p(a)}{\Delta a}=I_{p+1}(a)+\delta(p+2)!\,\mathrm{M}\mathrm{A}\,\Delta a,$$

si a et $a+\Delta a$ sont dans $S_{p+2}(A)$. La proposition énoncée en résulte :

Préalablement à sa théorie des fonctions monogènes, M. Borel [1] a établi les propriétés démontrées dans cette Note et dans la précédente, en prenant pour S des domaines complémentaires d'une famille de cercles disjoints $2^{-h}r_n$ (h entier positif), $\log 1/r_n$ équivalant à e^{n^2}. Or nous voyons que les résultats vaudraient avec des cercles c_n de rayon $r_n=e^{-a_n\log n}$, si a_n croît indéfiniment avec n.

Par exemple, soit $r_n=e^{-\log^2 n}$ et K_n le cercle ouvert concentrique à c_n et de rayon εn^{-2}. Soit T l'ensemble fermé complémentaire de ΣK_n. En tout point de T,

$$\sum_n\int_{c_n}\frac{|dz|}{|z-a|^p}<2\pi\varepsilon^{-p}e^{p^2}\sum_n e^{-(\log n-p)^2}.$$

---

(1) *Leçons sur la théorie des fonctions monogènes*, p. 125 à 140, et *Comptes rendus*, 158, 1922, p. 568 et 1491.

La dernière somme est proportionnelle environ à e^p. On en conclut que, si $f(z)$ est définie et dérivable en tout point de T, f possède spécialement à T des dérivées de tous ordres bornées sur T, avec $|f^{(p)}(z)| < e^{p^2}$ (asymptotiquement pour p infini).

La quasi-analyticité de $f(z)$ apparaît quand r_n tend vers o assez vite pour que la condition de limitation des modules des dérivées en accord avec ma Note de 1921 soit vérifiée.

Dans ces questions il peut être utile d'élucider le point suivant, que je soumets à la sagacité du lecteur.

Les $v_n(n=1, 2, \ldots)$ en infinité étant des régions non toutes disjointes, dont les frontières γ_n ont des longueurs $l(\gamma_n)=l_n$ finies, avec $\Sigma l_n = l < \infty$, est-on assuré que, les v_n formant par leurs réunions des régions disjointes ρ_i de frontières respectives φ_i, les φ_i soient de longueur finie, avec $\Sigma\varphi_i < l$?

Il suffit de considérer le cas où $\Sigma v_i = v$ est une région unique, de frontière γ. On peut supposer les v_n ordonnés ainsi : v_1 pour $l(\gamma_1)$ maximum; v_2 joint à v_1 (supprimé si $v_2 \subset v_1$), et ensuite de longueur $l(\gamma_2)$ maximum, etc. $v^n = v_1 + \ldots + v_n$ est une région croissante avec n et $v = \lim v^n = \Sigma v^n$. Soit $\gamma^n = \gamma_1 + \ldots + \gamma_n$. Si $\gamma \cdot \gamma_i = \theta_i$, $\gamma_i - \theta_i$ est ouvert sur γ_i et couvert par l'ensemble des v_n pour $n \neq i$. Si $\theta_1 + \ldots + \theta_n = \theta^n$, $\gamma - \theta^n = \nu^n$ est ouvert sur γ; $\nu = \Pi \nu^n$ est l'ensemble des points frontières de v, extérieurs à tous les v_n et accumulatifs pour leur ensemble. Il faut montrer que $l(\nu) = 0$.

Tout point de ν^n est à distance positive de v^n. L'ensemble $\nu^n(\varepsilon)$ des points de ν^n distants de v^n de plus de ε est fermé, $\nu^n = \sum_\varepsilon \nu^n(\varepsilon)$, $l[\nu^n(\varepsilon)] = l^n(\varepsilon)$ étant par définition comparable à $\delta N(\delta)$, $N(\delta)$ étant le nombre des carrés c d'un quadrillage de côté δ tendant vers o, carrés joints à $\nu^n(\varepsilon)$, $l^n(\varepsilon)$ est-il toujours inférieur à $\sum_{i>n} l(\gamma_i)$? Il en serait alors ainsi de $l(\nu^n) = \lim_{\varepsilon=0} l^n(\varepsilon)$; et $l(\nu) = \lim l(\nu^n)$ serait bien o.

On peut noter que tout c contient un point de v que l'on peut joindre à γ^n par un chemin $\lambda(c)$ situé dans $v - v^n$; $\lambda(c)$ est contenu dans un nombre fini de $v_i(i > n)$. Ces v_i se groupent en un nombre fini de régions dont les frontières figurent dans tous les c. En résulte-t-il $\delta N(\delta) < k\Sigma l(\gamma_i)$, k étant une constante absolue ?

HYDRAULIQUE. — *Oscillations superposées dans une chambre d'équilibre en tenant compte des pertes de charge.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

La succession de deux manœuvres instantanées inverses peut provoquer un déplacement du plan d'eau supérieur à celui qu'engendre une manœuvre isolée, la majoration étant d'autant plus forte que la perte de charge est plus faible.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié le problème de la superposition des oscillations en négligeant les pertes de charge dans le canal d'amenée : nous résumons, dans la présente Note, les résultats que nous avons obtenus en tenant compte de ce dernier élément.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 5.

1. *Fermeture de Q_0 à zéro succédant à une ouverture de zéro à Q_0.* — Nous supposons qu'à l'instant initial, tout étant au repos, le débit des turbines passe instantanément de zéro à Q_0 et nous déterminons au moyen de la méthode graphique la courbe (z, v) donnant, en grandeurs relatives, la vitesse v du plan d'eau dans la chambre d'équilibre en fonction de la cote z au-dessus du niveau statique.

Soudain, un déclenchement fait passer instantanément le débit des turbines de Q_0 à zéro. L'oscillation qui se greffe ainsi sur la première atteint une amplitude variable selon l'instant du déclenchement. Nous cherchons, en faisant varier celui-ci, les conditions de production de la montée maximum z_{sm} du plan d'eau. Nous trouvons que celle-ci est réalisée lorsque l'instant du déclenchement correspond au maximum de v dans l'oscillation initiale provoquée par l'ouverture : on vérifie facilement que ce maximum de v se situe au point d'intersection de la courbe (z, v) et de la courbe intermédiaire $p = p_0(1 + v)^2$ utilisée pour la construction graphique (*fig.* 1).

Nous déterminons ainsi z_{sm} pour différentes valeurs de p_0 et nous posons

$$z_{sm} = z_{um} k_m,$$

z_{um} désignant la cote maximum atteinte à la suite d'un arrêt complet instantané, en l'absence d'oscillations préexistantes. Le tableau et la figure 2 donnent z_{sm}, z_{um} et k_m en fonction de p_0 : quand p_0 croît de 0 à 0,8, k_m diminue progressivement de 2 à 1,04, l'amplification des oscillations est d'autant plus grande que la perte de charge est plus faible.

Nous déterminons également la descente maximum consécutive du plan d'eau z_{sd} et nous la comparons à celle z_{ud} que provoque une ouverture instantanée de 0 à Q_0 à partir du repos, en posant

$$z_{sd} = z_{ud} k_d.$$

Comme on le voit sur le tableau et la figure 2, c'est seulement pour de très faibles pertes de charges (p_0 inférieur à 0,17) que l'on a $k_d > 1$.

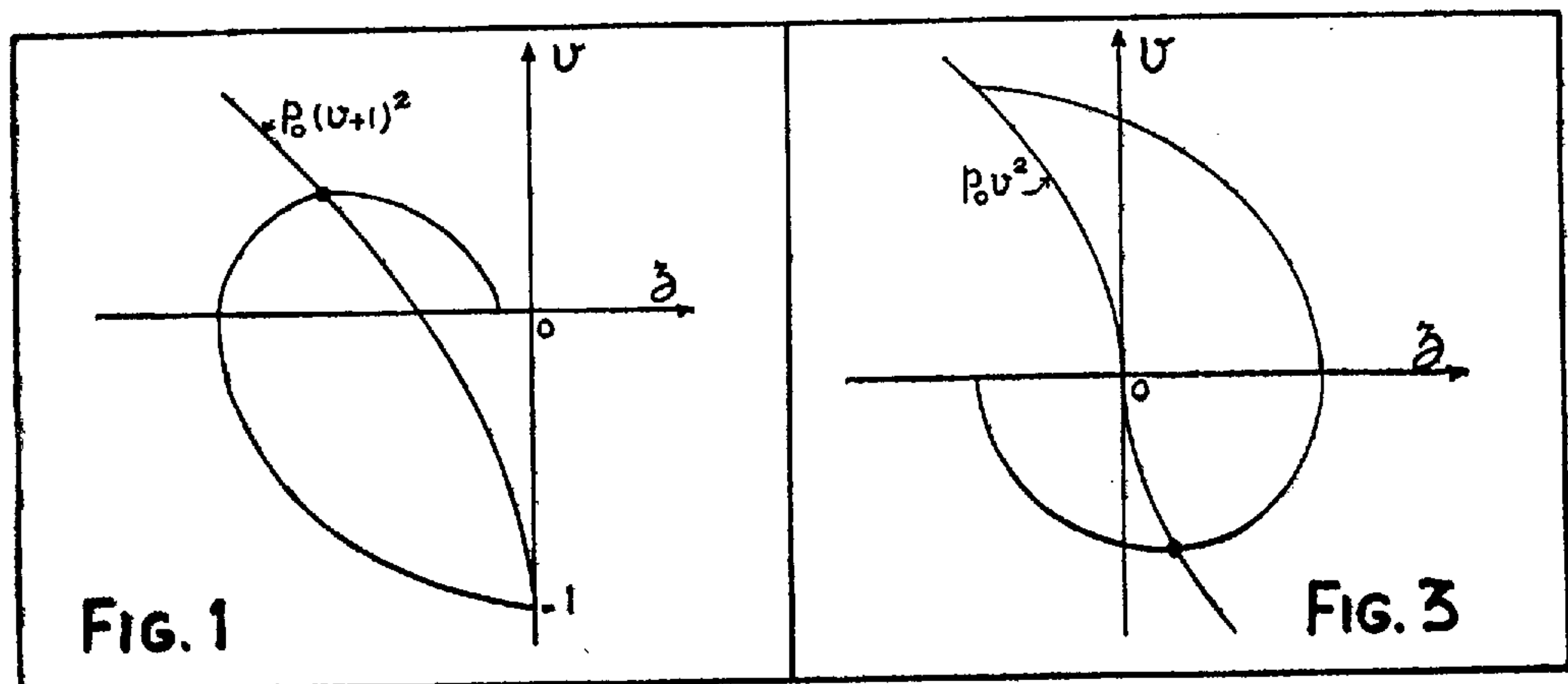
2. *Ouverture de zéro à Q_0 succédant à une fermeture de Q_0 à zéro.* — C'est le problème inverse du précédent : après un déclenchement intéressant le débit maximum, on passe à la pleine ouverture des turbines, les manœuvres étant toujours supposées instantanées.

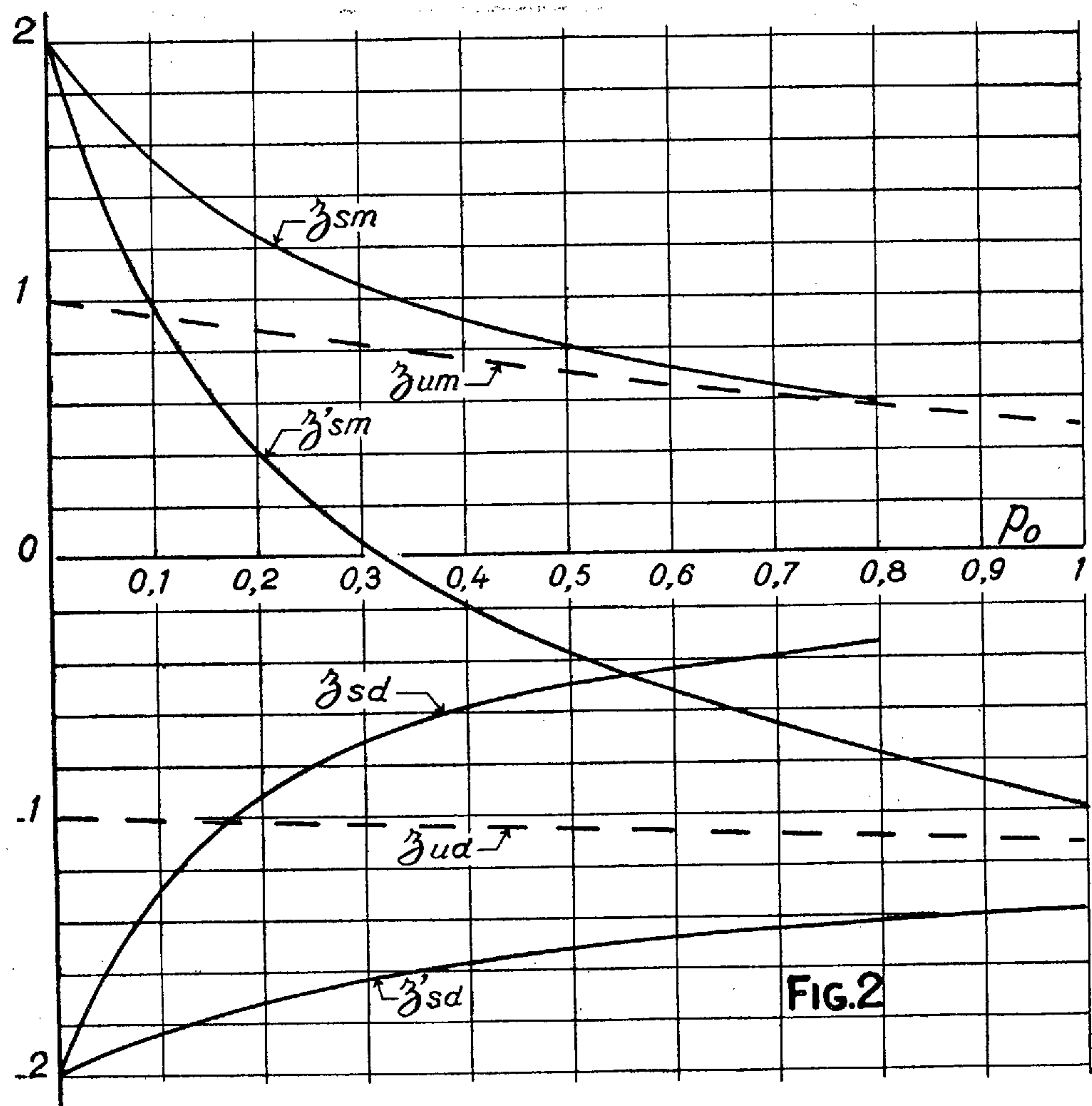
L'ouverture qui produit la plus forte descente z'_{sd} du plan d'eau correspond au minimum de la courbe (z, v) relative à la fermeture initiale, point d'intersection de cette courbe et de la courbe $p(v)$ de la perte de charge (*fig.* 3). Nous posons :

$$z'_{sd} = z_{ud} k'_d.$$

Le tableau et la figure 2 donnent z'_{sd}, z_{ud}, k'_d en fonction de p_0.

k'_d décroît de 2 à 1,215 quand p_0 passe de 0 à 1.





Nous comparons également à z_{um} la montée maximum z'_{sm} consécutive à la descente z'_{sd}, en posant

$$z'_{sm} = z_{um}\,K'_m.$$

On voit (tableau et *fig.* 2) que, sauf pour $p_0 < 0,10$, z'_{sm} est inférieur à z_{um}.

p_0............	0.	0,1.	0,2.	0,4.	0,6.	0,8.	1.
z_{um}............	1	0,935	0,875	0,755	0,65	0,555	–
z_{ud}............	−1	−1,012	−1,025	−1,05	−1,075	−1,103	–
z_{sm}............	2	1,555	1,25	0,91	0,72	0,579	–
k_m............	2	1,662	1,43	1,205	1,107	1,042	–
z_{sd}............	−2	−1,295	−0,93	−0,585	−0,45	−0,347	–
k_d............	2	1,28	0,907	0,557	0,418	0,314	–
z'_{sd}............	−2	−1,848	−1,719	−1,580	−1,493	−1,437	−1,397
k'_d............	2	1,828	1,677	1,503	1,389	1,302	1,215
z'_{sm}............	2	0,962	0,402	−0,192	−0,55	−0,787	−1
k'_m............	2	1,029	0,46	−0,254	−0,846	−1,420	−2,10

Conclusion. — Vis-à-vis des amplitudes calculées à partir de manœuvres isolées de fermeture ou d'ouverture, la succession de ces deux manœuvres peut conduire, dans tous les cas, à une augmentation des amplitudes de la première oscillation consécutive à la deuxième manœuvre : cette augmentation est d'autant plus forte que p_0 est petit. Pour l'oscillation en sens inverse successive, il n'y a majoration vis-à-vis du premier maximum atteint dans le cas d'une manœuvre isolée que pour des valeurs très faibles de p_0.

PHYSIOLOGIE. — *Effet de la thioprivation sur la gaine conjonctive des artérioles du Rat blanc.* Note de MM. **Léon Binet**, **François Cottenot** et **Pierre Tanret**.

Dans une Note antérieure [1], nous avons décrit les modifications de la substance fondamentale du tissu conjonctif déclenchées par une carence en acides aminés soufrés. Nous avions montré l'apparition de trois types différents d'anomalies :

a. métachromasie de la substance fondamentale qui prend une teinte pourpre après coloration par le bleu de toluidine, témoignant ainsi de l'apparition de mucopolysaccharides anormaux en grande quantité;

b. aspect turgescent des mastocytes dont les granulations très abondantes diffusent à distance de la cellule le long des espaces interfibrillaires;

c. disparition enfin des radicaux sulfhydriles normalement présents en faible quantité dans la substance fondamentale.

Nous avions interprêté ces faits, comme témoignant de la viciation du métabolisme des mucopolysaccharides excrétés normalement par les mastocytes, viciation due à la carence en radicaux sulfhydriles. En effet,

---

[1] *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 632.

l'addition au régime carentiel de cystéine faisait disparaître tous les troubles en six à huit jours, alors que l'addition de sulfate de soude laissait les anomalies inchangées.

Nous avons retrouvé par la suite des anomalies analogues chez des malades non carencés, mais dont le tissu conjonctif se révéla le siège d'une artériolosclérose nette.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier sur l'animal les conséquences vasculaires d'un régime thioloprive *prolongé*.

La technique utilisée est identique à celle des expériences antérieures : des rats blancs adultes de 150 g, provenant de notre élevage standardisé, ont été maintenus 21 jours au régime de White et Jackson (²), additionné de 0,5 % d'indol. Les animaux furent biopsiés avant l'expérience et le dernier jour de la période carentielle.

Les fragments placés à — 15° à sec et à l'obscurité, furent d'abord coupés à congélation pour étudier les radicaux sulfhydriles selon la technique de Chevremont et Frédéricq; les fragments restants, fixés au formol, inclus à la paraffine, puis coupés furent colorés, d'une part au bleu de toluidine, d'autre part selon la méthode de Hotchkiss adaptation histochimique de la classique réaction de Malaprade qui caractérise tous les mucopolysaccharides.

Chez tous les animaux, les réactions antérieurement décrites furent retrouvées, mais surtout les coupes colorées par la technique de Hotchkiss montrèrent une hyperplasie massive de la gaine collagène des artérioles. La paroi artériolaire en effet triplée d'épaisseur est de teinte rouge pourpre témoignant d'une infiltration massive de mucopolysaccharides.

Une objection de principe pourrait être faite à cette expérience : l'indol est éliminé non seulement par sulfoconjugaison mais encore par glycuroconjugaison. Or les acides glycuro et galacturoniques font partie intégrante de la molécule des mucopolysaccharides. On pourrait donc soutenir que les anomalies observées sont dues à une destruction massive des mucopolysaccharides libérant de l'acide glycuronique aux fins de la glycuroconjugaison de l'indol.

Le camphre ne s'éliminant classiquement que par glycuroconjugaison, nous avons soumis des animaux neufs à un régime normal additionné de 0,25 % en poids de camphre. Ce régime parfaitement toléré a été poursuivi 12 jours. Il n'a entraîné aucune anomalie histochimique.

Il semble donc bien qu'une carence en acides aminés soufrés soit seule responsable des modifications observées.

(²) *J. Biol. Chem.*, **111**, 1935, p. 507.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Henri Villat** : *Mémorial des sciences mathématiques*. Fasc. CXXVIII. *La sommation des séries divergentes*, par Marc Zamansky.

par M. **Charles Maurain** : *Le magnétisme des corps célestes*, par Alexandre Dauvillier. Tomes I, II et III.

par M. **Pierre-Paul Grassé** : *Encyclopédie entomologique*. XXX et XXXI. *Les insectes aquatiques d'Europe*, par Henri Bertrand. Vol. I et II.

CORRESPONDANCE.

M. **Georges Darrieus**, Président de la **Société des Amis d'André-Marie Ampère** adresse des remercîments pour la subvention qui a été accordée à cette Société.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Mesure et traitement, par Arthur Vernes.

GÉOMÉTRIE. — *Sur une traduction métrique de l'existence des quadriques de Lie d'une surface*. Note (*) de M. **Paul Vincensini**, présentée par M. Paul Montel.

1. L'étude d'une correspondance particulière entre l'espace réglé ordinaire à trois dimensions et l'espace métrique euclidien à quatre dimensions m'a conduit à une propriété des congruences normales, que l'on peut aussi rattacher à certaines recherches de géométrie métrique réglée de C. Guichard, et que je me propose d'exposer dans cette Note. Cette propriété est la suivante :

Les plans osculateurs, en deux points homologues sur les deux nappes focales d'une congruence rectiligne normale ($\mathcal{C}$), *aux courbes des deux réseaux focaux* (u, v) *non arêtes de rebroussement des développables de* ($\mathcal{C}$), *sont orthogonaux* (tout comme les plans osculateurs aux géodésiques arêtes de rebroussement).

Il est assez surprenant qu'une propriété aussi remarquable, et aussi intimement liée aux fondements mêmes de la géométrie différentielle projective des surfaces (car comme nous le verrons au paragraphe 3 elle

(*) Séance du 24 janvier 1955.

traduit *métriquement* la notion, fondamentale en *géométrie projective*, de quadrique de Lie), soit restée si longtemps cachée.

2. Transformons par orthogonalité la suite de Laplace construite à partir de $(\mathcal{C})$. La nouvelle suite possède un réseau *orthogonal* [orthogonal à $(\mathcal{C})$], et les deux réseaux qui encadrent ce dernier dans la nouvelle suite, sont tels que les tangentes (u) de l'un quelconque des deux sont orthogonales aux tangentes aux courbes (v) de l'autre (réseaux *semi-orthogonaux*). Il résulte de là, par application du principe de *dualité orthogonale*, que les plans focaux [autres que les plans focaux communs avec $(\mathcal{C})$] des deux congruences encadrant $(\mathcal{C})$ sont orthogonaux, et la propriété énoncée au paragraphe 1 résulte de ce que les plans focaux en question sont les plans osculateurs aux courbes non arêtes de rebroussement sur les deux nappes focales de $(\mathcal{C})$.

3. La propriété envisagée peut être retrouvée et complétée au moyen de la représentation des droites de l'espace euclidien E_3 par les points de E_4 de ma Note précédente [1], qui fait correspondre à une surface quelconque S de E_3 définie par le complexe de ses ∞^3 tangentes une congruence isotrope (I) de E_4, les développables asymptotiques (u) et (v) de S et les courbes isotropes focales de (I) se correspondant dans la représentation.

Si l'on coupe (I) par E_3 (supposé plongé dans E_4), la section est une surface S′ (d'ailleurs transformée de Lie de S), et les rayons et les foyers de (I) se projettent orthogonalement sur E_3 suivant les normales et les centres de courbure principaux de S′. Envisageons dès lors la quadrique de Lie (Q) de S en un point quelconque M, et soient F_1, F_2 les foyers du rayon de (I) image du faisceau des tangentes en M à S. Les images des deux familles complémentaires de génératrices de (Q) sont deux *cercles complémentaires* (tels que toute droite de E_4 s'appuyant sur les deux soit isotrope) de E_4; et ces cercles sont respectivement osculateurs aux courbes u ou v *non arêtes de rebroussement* sur les nappes focales (F_1) et (F_2) de (I).

Les cercles en question se projettent sur E_3 suivant deux coniques *focales l'une de l'autre*, osculatrices aux courbes (u), (v) *non arêtes de rebroussement* sur les deux nappes focales de la congruence $(\mathcal{C})$ des normales à S′ (qui est la congruence normale la plus générale de E_3). La proposition énoncée au paragraphe 1 résulte de l'*orthogonalité* des deux plans de tout couple de coniques focales. Et l'on voit en outre que pour une congruence normale, non seulement *les plans osculateurs aux courbes non arêtes de rebroussement des deux réseaux focaux en deux points homologues quelconques sont orthogonaux* comme on vient de le montrer, mais *il existe, dans ces*

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1113.

plans, deux coniques focales l'une de l'autre ayant un contact du deuxième ordre avec les courbes non arêtes de rebroussement des deux réseaux focaux.

L'ensemble des deux propriétés soulignées caractérise les congruences normales. Mais il n'en est plus ainsi si l'on exige seulement l'orthogonalité des couples de plans osculateurs mentionnés. Il serait sans doute intéressant d'étudier les congruences pour lesquelles seule aurait lieu cette dernière orthogonalité.

GÉOMÉTRIE. — *Une généralisation du théorème de Minkowski.*

Note de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Ce théorème fondamental dit « toute courbe fermée convexe, pourvue d'un centre de symétrie placé à l'origine O d'un réseau et limitant une aire supérieure à 4, renferme au moins deux points entiers autres que O ». Nous établissons un théorème analogue, *sans condition de symétrie.* Il permettra d'élargir la théorie des fonctions convexes.

Définitions. — Appelons *ovale*, toute surface plane limitée par une courbe fermée convexe, *diamètre*, toute corde passant par le centre de gravité G, *diamètre principal*, tout diamètre de milieu G. Disons que l'ovale est *centré à l'origine d'un réseau*, si G est l'origine.

Lemme 1. — *Le rapport dans lequel un diamètre divise l'aire d'un ovale est compris entre* 4/5 *et* 5/4 (1). Ces limites peuvent être atteintes pour un triangle.

Il suffit de le démontrer pour un polygone convexe. Soit IJ un d diamètre découpant au-dessus l'aire minimum s.

a. Cas d'un quadrilatère ayant les sommets A, B *au-dessus de d et* C, D *au-dessous.* — Supposons que AB monte ou soit parallèle à d. Il existe un point E sur le prolongement de JB tel que le triangle IJE soit équivalent au quadrilatère IJBA et, au-dessous de d, deux points H, F sur les droites EI et EJ tels que IJFH soit un trapèze équivalent à IJCD. Le centre de gravité G' du triangle EHF (de même aire S que ABCD) est au-dessus de d. Donc la parallèle à d par G' découpe une aire $s' = (4/9)$ S inférieure à s.

b. Cas général. — Tant que le nombre de sommets situés d'un côté de d ou sur d est supérieur à 2, on peut le diminuer (sans changer l'aire S du polygone), en amenant un sommet sur le prolongement d'un côté par glissement, vers le haut ou parallèlement à d, sur la parallèle à la diagonale joignant les sommets voisins. G ne peut s'abaisser et le diamètre parallèle à d découpe une aire

(1) Nous avons démontré que *le rapport dans lequel un diamètre de l'ovale divise son contour est compris entre* 1/3 *et* 3, et que *dans l'espace* E_n *le rapport d'un diamètre d'un corps convexe a un quelconque des rayons qu'il porte est inférieur ou égal à* $n+1$.

inférieure ou égale à s. On est amené soit à a, soit à un triangle. La dernière opération (passage du quadrilatère au triangle) donne $4/9\,S \leq s' < s$ ([2]).

Lemme 2. — *Tout ovale a au moins trois diamètres principaux* ([3]).

Quand le diamètre AB fait un demi-tour, GA et GB varient continûment pour échanger leurs longueurs : pour une position au moins $GA = GB$. AB partage alors le contours en deux arcs C' et C. Le symétrique C'_1 de C' par rapport à G coupe C en deux points A', A'' au moins, sans quoi l'aire *limitée par* C' *et* C'_1 *n'aurait pas* G pour centre de gravité. AB, $A'B'$, $A''B''$ sont des diamètres principaux.

Lemme 3. — *Tout ovale a au moins trois diamètres principaux* $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{A'B'}$, $\overrightarrow{A''B''}$, se suivant dans cet ordre au cours d'un demi-tour, *tels que les demi-tangentes à droite de* $\overrightarrow{AB}$, *à gauche de* $\overrightarrow{A'B'}$, *à droite de* $\overrightarrow{A''B''}$ *se coupent ou sont parallèles.*

Les demi-tangentes à gauche et à droite d'une corde ne peuvent diverger à la fois, car les demi-tangentes en l'une des extrémités au moins formeraient un angle rentrant.

Soit $\overrightarrow{AB}$ un diamètre principal, orienté de manière que les demi-tangentes à droite soient sécantes ou parallèles. Cinq cas sont à examiner, suivant qu'en A et B C'_1 entre dans l'ovale ou en sort, ou a un arc porté par C.

1° C'_1 *entre en* A *et en* B. —Il en sort donc une première fois en A' et y entre une dernière fois en A''. Les demi-tangentes à l'ovale à gauche de $\overrightarrow{A'B'}$ (ou à droite de $\overrightarrow{A''B''}$) sont donc sécantes ou parallèles, car les demi-tangentes en A', B' (de part et d'autre du diamètre) aux arcs symétriques C', C'_1 sont parallèles, et les deux demi-tangentes en un point de l'ovale forment un angle plat ou saillant.

2° C'_1 *sort en* A *et en* B. — Les demi-tangentes à gauche de $\overrightarrow{AB}$ sont alors, elles aussi sécantes ou parallèles. Il suffit d'échanger $\overrightarrow{AB}$ et $\overrightarrow{BA}$ pour être ramené au cas 1°.

Raisonnement analogue pour les autres cas.

Théorème. — *Si l'aire d'un ovale centré à l'origine* G *d'un réseau est supérieure à* 4,5, *il renferme au moins deux points entiers autres que* G ([4]).

Soit $S > 9/2$ l'aire de l'ovale et s l'aire découpée par un diamètre principal, du côté où les demi-tangentes sont sécantes ou parallèles. D'après le

---

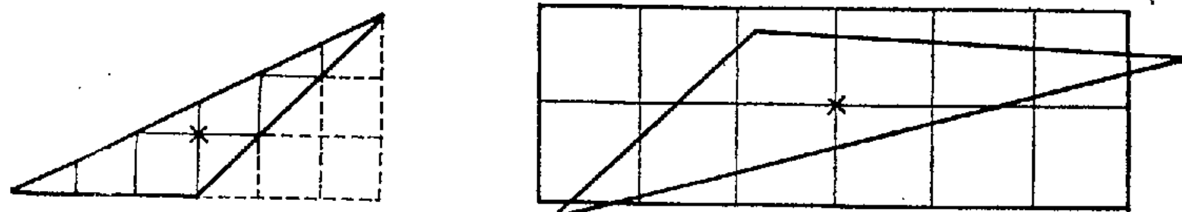
([2]) Nous présumons que dans E_n pour une section diamétrale d'un corps convexe $V/v \leq [(n+1)/n]^n < e$.

([3]) *A tout extréma de l'aire découpée d'un côté d'un diamètre pivotant correspond un diamètre principal* mais non réciproquement.

([4]) Nous avons démontré que *si le volume d'un corps de révolution convexe, centré à l'origine* G, *est supérieur à* $4^4/3^3$ (donc à fortiori s'il dépasse 9,5), *il renferme un point entier autre que* G. Nous présumons que « de révolution » n'est pas nécessaire.

lemme 1 $s \geq 4/9\ S > 2$. Avec son symétrique par rapport à G, s forme donc une aire convexe supérieure à 4 : elle renferme deux points entiers symétriques par rapport à G. L'un de ces points est intérieur à s, ou porté par son diamètre limitrophe.

Si un des trois diamètres principaux du lemme 3 porte un point entier, il porte aussi le point symétrique. Sinon chacune des aires s, s', s'', découpées par ces diamètres du côté indiqué, renferme un point entier. Ce point ne peut être le même pour les trois aires, qui n'ont pas de partie commune.



Notons que *les limites inférieures indiquées* (deux points, aire 4,5) *peuvent être atteintes*. Des triangles ci-dessus le premier, centré à l'origine et d'aire 4,5, renferme le seul point entier G ([5]). L'aire du second dépasse 4,5 (il est déduit du précédent par une similitude de centre G et de rapport légèrement supérieur à 1) et ne renferme que deux points entiers autres que G.

GÉOMÉTRIE. — *Définition des variétés complètes à métriques indéfinies* ([1]). Note de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le plan euclidien rapporté au repère rectangulaire (Ox_1, Ox_2) est muni de la métrique

$$h_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad \alpha \neq \beta, \\ 1 & \text{si} \quad \alpha = \beta, \end{cases}$$

à laquelle est associée la métrique hyperbolique normale :

$$g_{\alpha\beta} = -h_{\alpha\beta} + 2u_\alpha u_\beta; \qquad u_1(x) = 0, \qquad u_2(x) = 1.$$

Une suite de points sur une droite isotrope du plan P muni de la métrique $g_{\alpha\beta}$ est une « suite de Cauchy » pour la structure $(P, g_{\alpha\beta})$, suite qui peut ne pas avoir de point d'accumulation. $(P, g_{\alpha\beta})$ n'est donc pas « complète » au sens des variétés à métriques elliptiques.

Comme néanmoins $(P, h_{\alpha\beta})$ est complète nous voyons que les variétés à

([5]) *Les 9 points entiers de son contour sont un maximum* pour les ovales renfermant G comme seul point entier.

([1]) En vue d'applications relativistes nous nous limiterons aux métriques hyperboliques normales, mais les résultats s'étendent aux métriques de signatures quelconques.

métriques indéfinies requièrent une définition du caractère complet qui leur soit propre et nous sommes tentés de proposer la définition 1.

DÉFINITION 1. — *Une variété* V_n *à n dimensions, de classe* C^2, *munie d'une métrique* $g_{\alpha\beta}$ *de signature* $n-1$, *sera dite complète si elle l'est dans la métrique* $h_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2u_\alpha u_\beta$, *où* $u_\alpha(x)$ *est continu, unitaire, temporel.*

Nous savons qu'il existe toujours de tels champs $u_\alpha(x)$ et l'on s'assure aisément que $h_{\alpha\beta}$ est régulière avec $g_{\alpha\beta}$ et définie positive, mais nous devons vérifier que si l'on substitue au champ $u_\alpha(x)$, *a priori* arbitraire, un autre champ du même type $v_\alpha(x)$, V_n est encore complète dans la métrique $l_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2v_\alpha v_\beta$.

Il n'en est pas ainsi à moins d'imposer aux champs $u_\alpha(x)$, $v_\alpha(x)$ une condition supplémentaire, comme on le voit aisément en prenant dans l'exemple du plan P

$$v_1(x) = x_1\sqrt{(x_1)^2+2}, \qquad v_2(x) = (x_1)^2+1,$$

champ qui est asymptote au champ des cônes isotropes.

DÉFINITION 2. — *Sur la variété* V_n, *un champ* $U_\alpha(x)$ *continu, régulier, sera dit asymptote au champ de cônes isotropes ou du type* T *si il existe sur* V_n *un champ* $\varepsilon_\alpha(x)$ *et une suite de points* x_i *qui n'est contenue dans aucun compact, tels que*

$$N[U_\alpha(x) + \varepsilon_\alpha(x)] = 0, \qquad \lim_{i=\infty} \frac{\varepsilon_\alpha(x_i)}{\sqrt{|N[U_\alpha(x_i)]|}} = 0,$$

les champs n'ayant pas cette propriété seront dits « champs $\overline{T}$ ».

Si V_n est compact tout champ $u_\alpha(x)$ est un champ $\overline{T}$.

La définition 1 est alors valable, comme il résultera du théorème 1, *en se limitant aux champs* $u_\alpha(x)$ *du type* $\overline{T}$.

LEMME 1. — *Soient sur* V_n *deux champs continus de vecteurs unitaires temporels du type* $\overline{T}$, $u_\alpha(x)$ *et* $v_\alpha(x)$ alors

$$\operatorname*{Max}_{V_n} |u^\alpha v_\alpha| < \infty.$$

LEMME 2. — *Soient* F *l'espace fibré des vecteurs tangents à* V_n, $u_\alpha(x)$ *et* $v_\alpha(x)$ *deux champs de vecteurs unitaires temporels,*

$$h_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2u_\alpha u_\beta, \qquad l_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2v_\alpha v_\beta;$$

alors

$$\operatorname*{Max}_{F} \frac{h^{\alpha\beta}(x)X_\alpha X_\beta}{l^{\alpha\beta}(x)X_\alpha X_\beta} = \frac{\sqrt{\max\limits_{V_n}(u^\alpha v_\alpha) - 1} + \sqrt{\max\limits_{V_n}(u^\alpha v_\alpha) + 1}}{4}.$$

LEMME 3. — *Soit* V_n *une variété de classe* C^2, *à n dimensions, munie de deux métriques elliptiques* $h_{\alpha\beta}$ *et* $l_{\alpha\beta}$. *Si* V_n *est complète dans la métrique* $h_{\alpha\beta}$ *elle l'est dans la métrique* $l_{\alpha\beta}$ *dès que* $\operatorname*{Max}_{F}(h^{\alpha\beta}X_\alpha X_\beta / l^{\alpha\beta}X_\alpha X_\beta) < \infty$.

Ces lemmes seront démontrés en détail ailleurs. Les lemmes 1 et 2 entraînent la condition du lemme 3 si $u_\alpha(x)$ et $v_\alpha(x)$ sont du type $\overline{\mathrm{T}}$, donc

THÉORÈME. — *Soit sur* V_n, $u_\alpha(x)$ *un champ* $\overline{\mathrm{T}}$ *continu de vecteurs unitaires temporels. Si* V_n *est complète dans la métrique*

$$h_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2u_\alpha u_\beta$$

elle l'est dans toute métrique

$$l_{\alpha\beta} = -g_{\alpha\beta} + 2v_\alpha v_\beta,$$

où $v_\alpha(x)$ *est un champ* $\overline{\mathrm{T}}$ *de vecteurs unitaires temporels.*

Remarquons que si V_n est compact, tout champ continu de vecteurs unitaires temporels est un champ $\overline{\mathrm{T}}$: par suite V_n est complète au sens précité.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la détermination directe de la température de transition de fragilité des aciers.* Note de MM. **Georges Vidal** et **Anatole Popoff**, présentée par M. Pierre Chevenard.

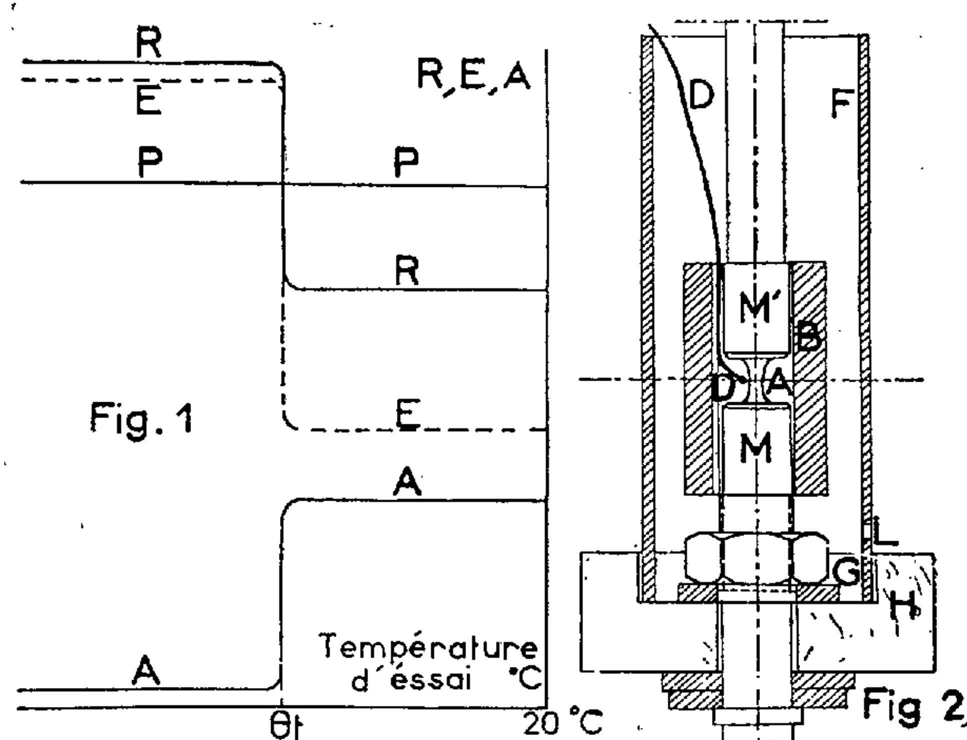
On sait que les aciers à l'état ferritique présentent une brusque discontinuité des caractéristiques mécaniques de traction à une certaine température d'essai, qui est dite « température de transition » et qui est, en général, très inférieure à la température ambiante; en effet, lorsque la température devient inférieure à cette température de transition θ_t, on constate une augmentation caractéristique de la charge de rupture R et de la limite élastique E ainsi qu'une diminution sensible de l'allongement à la rupture A (*fig.* 1). En termes usuels, l'acier devient fragile en dessous de cette température de transition, qui a pris une importance croissante pour l'explicitation de certains phénomènes des aciers, en particulier la fragilité de revenu des aciers spéciaux [1], [2] et la fatigue des aciers soumis à des efforts alternés [3].

Pour déterminer cette température de transition, le moyen classique consiste à effectuer de nombreux essais à différentes températures dont la réalisation est, au surplus, délicate principalement dans les essais de traction. Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant de développer une nouvelle méthode qui donne directement la température de transition en traction et qui repose sur le principe suivant :

Par un réfrigérant quelconque, tel qu'un gaz liquéfié, on porte l'éprouvette à une température dont la seule condition est d'être inférieure à la température de transition. On soumet alors l'éprouvette à une charge

(1) H. Jolivet et G. Vidal, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 664.
(2) G. Vidal, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 394.
(3) Mac Grégor, *Fatigue and fractures of Metals*, New-York, 1952, p. 229-249.

constante P (*fig.* 1) telle que cette valeur soit, d'une part, inférieure à la limite élastique E en dessous de la température de transition et, d'autre part, supérieure à la charge de rupture R au-dessus de cette même température. Si, après avoir éliminé le gaz liquéfié, on laisse l'éprouvette se réchauffer lentement et uniformément, l'éprouvette se rompra à une tem-



pérature qui sera précisément égale — ou du moins très voisine — de la température de transition. Ce principe de mesure permet ainsi une détermination directe de la température de transition en traction, en n'exigeant préalablement que la détermination commode des caractéristiques de traction à la température ambiante et à celle du gaz liquéfié.

Nous avons vérifié la bonne application de ce principe en utilisant le montage reproduit à la figure 2. Solidaire de deux mors M et M', l'éprouvette de traction A est entourée d'un tube épais en cuivre B qui assure l'inertie calorifique nécessaire à l'homogénéité de la température et à la lenteur du réchauffement; une rainure longitudinale permet de faire passer un thermocouple D en cuivre-constantan; un tube extérieur F ouvert aux deux extrémités repose dans une gorge circulaire G remplie d'eau et ménagée dans un fond en bois H qui est, d'une manière étanche, solidaire du mors inférieur M. En remplissant l'intérieur du tube F avec de l'azote liquide, l'eau devient glace dans la gorge G en assurant ainsi automatiquement l'étanchéité avec la pièce en bois B. Quand l'ensemble est à la température de l'azote liquide, on établit sur l'éprouvette la charge P, on élimine l'azote liquide en perçant en L et on laisse l'ensemble se réchauffer en mesurant la température au moment de la rupture.

Des déterminations ont été effectuées sur un acier qui comporte 0,1 % de C, 1,4 % de Cr, 3,7 % de Ni et qui a subi le traitement thermique consistant en un maintien de 1 h à 820° C suivi d'une trempe à l'eau et

d'un revenu à 600° C. La charge de rupture et la limite élastique de cet acier sont respectivement de 95 et 88 kg/mm² à 18° C, de 137 et 135 kg/mm² à — 196° C. En adoptant une charge P correspondant à une contrainte de 111 kg/mm² et en opérant comme précédemment défini, on constate que la rupture se manifeste en quelques secondes sous une vitesse de réchauffement de 4 degrés/mn; les températures de transition mesurées sont égales à — 118, — 116 et — 113° C.

Ainsi, il est possible de déterminer directement la température de transition de fragilité en traction qui est moins empirique que celle déterminée aux essais de résilience.

En outre, on peut penser que cette nouvelle méthode permettra d'étudier plus rationnellement, d'une part le phénomène proprement dit de fragilité des aciers aux basses températures et, d'autre part, les divers autres phénomènes de fragilité ou de fatigue qui sont utilement explicités par les températures de transition; il est également permis d'envisager une généralisation de ces phénomènes de fragilité à d'autres alliages que les aciers ferritiques, ainsi que le laissent prévoir quelques observations sur des alliages de cuivre ([4]) et sur certains aciers austénitiques au nickel et au nickel-chrome ([5]).

ASTRONOMIE. — *De l'effet cylindrique sur la période de rotation photométrique de l'astéroïde* (433) *Éros*. Note de M. **Charles Cailliatte**, présentée par M. André Danjon.

En discutant les observations de minimum d'éclat d'Éros pendant les oppositions de 1930 à 1952, on trouve que la durée photométrique de la période de rotation de la planète dépend, non seulement de la variation de position du méridien astrographique origine, mais aussi de celle des différences d'ascension droite et de déclinaison érocentriques du Soleil et de la Terre.

Pour déterminer la période de rotation sidérale d'une planète quelconque, on réduit d'abord la période apparente au centre de l'astre en retranchant des résultats bruts de l'observation l'aberration planétaire, soit $0^j,0058\,\Delta$ (Δ étant la distance géocentrique de l'astre).

Il faut ensuite choisir un méridien astrographique origine (le nœud ascendant de son équateur sur l'écliptique par exemple) et y rapporter les observations.

Lorsqu'il s'agit d'Éros, la période P est celle qui sépare deux minimums d'éclat consécutifs; c'est donc la demi-période de rotation puisque l'astre a photométriquement une forme cylindrique allongée tournant autour d'un

([4]) Mac Lean et Northcott, *J. Inst. Metals*, 72, 1946, p. 583.
([5]) P. Chevenard, *Revue de Métallurgie*, 19, 1922, p, 209.

petit axe de symétrie approchée, comme nous l'avons démontré précédemment (¹).

Soit A l'ascension droite érocentrique de la Terre, déterminée comme ci-dessus mais en prenant pour origine l'un ou l'autre nœud puisqu'il ne s'agit que d'une demi-période ($A < 180°$), sens direct, et $K_1 = P/180°$ le temps que met Éros pour tourner de un degré en longitude; E, le nombre de périodes sidérales qui séparent l'époque origine érocentrique T_0, où l'on a fait $A_0 = O$, de l'époque apparente géocentrique T_g de l'observation du minimum. Nous avons remarqué que, pour qu'il y ait compatibilité entre les observations, il fallait donner à K_1 le signe plus, c'est-à-dire faire tourner Éros en sens direct. Si T_e est l'époque érocentrique correspondant à T_g, on a d'abord

$$(1) \qquad T_e = T_g - 0^j{,}0058\,\Delta = T_0 + PE + K_1 A.$$

Cette formule serait suffisante pour un astre quasi sphérique.

Pour Éros, nous trouvons dans la représentation des résidus systématiques. Il est évident que la forme de l'astre fait varier l'instant du minimum avec :

1° La différence des ascensions droites du Soleil, A′, et de la Terre A. Il y aura retard si $A' > A$ et avance si $A' < A$.

2° La différence des déclinaisons érocentriques du Soleil, D′, et de la Terre, D.

Nous avions remarqué (¹) qu'il existait des différences notables entre les parties Nord et Sud d'Éros, ce qui nous a amené à prendre deux séries d'équations aux résidus, pour $D' - D > O$ et pour $D' - D < O$ (Nord +, Sud —).

Soit $\Delta T = T_{e(\text{obs.})} - T_{e(\text{calc.})}$ le résidu, pris dans le sens $o - c$ entre les époques érocentriques déterminées par la formule (1).

De l'étude par les moindres carrés de 45 minima des deux espèces, dus à plusieurs observateurs (²), et pris dans les oppositions de 1930-1931, 1937-1938, 1940, 1942, 1951-1952, nous avons conclu aux formules

$$D' - D > 0: \quad \Delta T = K_2(A' - A) - K_3 D\,|D' - D|,$$
$$D' - D < 0: \quad \Delta T = K_2(A' - A) - K_4\,|D' - D|.$$

Il en résulte pour l'expression du minimum d'éclat érocentrique :

$$D' - D > 0: \quad T_e = \text{J.D.}\,2428806{,}304 + 0^j{,}10979693\,E + 0^j{,}00061\,A + 0^j{,}00016\,(A' - A) - 0^j{,}000016\,D\,|D' - D|,$$

$$D' - D < 0: \quad T_e = \text{J.D.}\,2428806{,}304 + 0^j{,}10979693\,E + 0^j{,}00061\,A + 0^j{,}00016\,(A' - A) - 0^j{,}00055\,|D' - D|,$$

(¹) C. Cailliatte, *Bull. Astr.*, **13**, 1949, fasc. **1**, p. 21.

(²) L'ensemble des auteurs ci-dessous désignés : Bailey, *Annals of Harvard College Observatory*, **72**, n° 5, p. 165; Lacchini, *Astronomische Nachrichten*, **241**, 1931, p. 15-67; Graff *Ibid.*, **241**, 1931, p. 111; Beyer, *Ibid.*, **254**, 1935, p. 166; Beyer, *Ibid.*, **267**, 1938, p. 23; Roach, *Astrophys. J.*, **95**, 1942, p. 310; Himpel, *Astronomische Nachrichten*, **274**, 1944, p. 135; Kaho, *Tokyo Astronomical Bulletin*, 2e série, 1949, n° **18**; Beyer, *Astronomische Nachrichten*, **281**, 1953, p. 121.

qui conduisent aux résidus $o - c$ suivants :

Oppositions.	Nombre observations utilisées.	Résidu moyen.	Résidus maxima.		Variation de la somme termes en K.	
		j	j		j	j
1903	9	+0,007	+0,012	–	–0,005	–0,001
1930-1931	41	–0,001	+0,020	–0,012	–0,002	+0,015
1937-1938	20	+0,0002	+0,007	–0,007	+0,015	–0,005
1940	6	+0,002	+0,005	–0,001	+0,002	–0,002
1942	24	–0,0005	+0,043	–0,025	+0,019	+0,006
1945	1	+0,009	–	–	–	–
1951-1952	32	+0,0001	+0,013	–0,012	+0,009	+0,001

On pourrait expliquer l'importance que peuvent prendre les termes en D, D', qui arrivent à masquer le terme principal $K_1 A$, par l'existence de directions privilégiées à la surface du corps, qui seraient obliques par rapport à la section droite.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la mesure des intensités relatives des raies de* [O III] *et de la raie* H_β *dans les spectres des nébuleuses planétaires.* Note de M. **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

Le rapport des intensités $I(5007 + 4959)/I(H_\beta)$ mesuré par Liller et Aller, avec un photomètre photoélectrique associé à un prisme-objectif, diffère parfois très notablement du rapport tiré des mesures photographiques de l'auteur. La différence de grandeur des images explique ces désaccords et l'emploi d'un spectrographe à fente fine paraît la seule méthode correcte d'observation.

Avec un photomètre à cellule photoélectrique, W. Liller et L. H. Aller [1] ont mesuré, dans 11 nébuleuses planétaires, le rapport

$$r = \frac{I(5007 + 4959)}{I(H_\beta)}$$

entre la somme des intensités des raies 5007 et 4959 Å et l'intensité de la raie H_β. Par spectrophotométrie photographique, j'ai mesuré, dans les mêmes nébuleuses, le rapport $I(4959)/I(H_\beta)$ [2]. On en tire aisément le rapport r, connaissant les probabilités de transition des deux raies de [O III] [3] issues du même niveau initial ^1D :

$$r = 3{,}93 \frac{I(4959)}{I(H_\beta)}.$$

Le rapport ainsi calculé sera, dans la suite, désigné par r'.

(1) *Astrophys. J.*, 120, 1954, p. 48.
(2) H. Andrillat, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1781.
(3) R. Garstrang, *Monthly Notices*, 111, 1951, p. 115.

Dans l'ensemble les deux séries de déterminations s'accordent assez bien, mais, pour quelques nébuleuses, comme NGC 7662, on observe, entre r et r', des différences importantes, qui ne peuvent résulter d'erreurs de mesure.

Liller et Aller se servent d'un prisme-objectif et leurs mesures portent sur une région étendue de chaque nébuleuse. Avec un miroir de 7,2 m de longueur focale, je projette l'image nébulaire sur la fente d'un spectrographe. Celle-ci reçoit, dans sa hauteur, l'image d'un diamètre entier de la nébuleuse, mais sa largeur (50 à 60 μ) ne couvre qu'un dixième ou un vingtième du diamètre de l'image. De plus les spectres sont enregistrés dans leur région centrale, en sorte que mes mesures ne portent finalement que sur une très petite partie de la nébuleuse.

Il est naturel de rechercher dans la différence de ces deux techniques l'origine des désaccords constatés. On remarque en effet, sur mes clichés, que, suivant la nébuleuse examinée, la longueur de la raie H_3 peut être bien inférieure, égale ou (rarement) supérieure à celle de la raie 4959 Å.

Mesurons au microscope la hauteur d_λ d'une raie spectrale d'intensité $I(\lambda)$ et assimilons, en première approximation, l'image monochromatique de la nébuleuse planétaire à un cercle de diamètre d_λ, de brillance uniforme. L'intensité globale que mesurerait une cellule photoélectrique recevant l'image entière de la nébuleuse serait proportionnelle au produit $d_\lambda^2 I(\lambda)$. Mes mesures permettent de calculer le rapport $\rho = r' d^2_{4959}/d^2 H_\beta$.

J'indique dans le tableau ci-dessous, pour chacune des nébuleuses étudiées par Liller et Aller, la hauteur en millimètres des raies 4959 Å et H_β sur mes clichés, les rapports r' et ρ déduits de mes mesures, le rapport r mesuré par Liller et Aller et enfin la différence $\rho - r$.

NGC.	d_{4959}.	d_H.	r'.	ρ.	r.	$\rho - r$.
6210........	0,33	0,275	11,5	16,6	15,1	+ 1,5
6543........	0,475	0,475	11,1	11,1	8,86	+ 2,2
6572........	0,265	0,25	11,7	13,1	15,6	− 2,5
6818........	0,45	0,45	23,1	23,1	11,6	+11,5
6826........	0,83	0,56	5,86	12,8	9,32	+ 3,5
7009........	0,70	0,53	8,65	14,7	16,1	− 1,4
7027........	0,335	0,275	12,6	18,1	20,2	− 2,1
7662........	0,485	0,30	5,77	14,8	18,2	− 3,4
1535........	0,425	0,425	19,7	19,7	15,4	+ 4,3
2149........	0,36	0,36	7,35	7,35	5,4	+ 2,0
IC 418.......	0,325	0,355	2,02	1,72	1,78	− 0,06

En dépit de l'approximation assez grossière que représente l'assimilation des images nébulaires monochromatiques à des cercles de brillance uniforme, on constate que les différences $\rho - r$ sont, dans l'ensemble, compatibles avec les erreurs de mesure. Seule fait exception la nébuleuse NGC 6818, pour laquelle je ne dispose que d'une seule détermination. On notera du reste que,

dans son cas L. H. Aller (4) avait trouvé précédemment, par spectrophotométrie photographique, $r = 17$.

Les désaccords constatés entre les quantités r et r' peuvent donc bien résulter du fait que la première concerne une région étendue de la nébuleuse, la seconde une très petite région près du centre. On fait intervenir r ou r' dans la détermination du rapport $r(\text{O III}) = \text{I}(5\,007 + 4\,959)/\text{I}(4\,363)$, qui sert à évaluer la température électronique T_e. Or, la relation établie entre T_e et $r(\text{O III})$ (5) n'est valable que dans un volume assez petit pour qu'on puisse y considérer comme uniforme la population de chacun des 3 niveaux ^{1}S, ^{1}D et ^{3}P. Cette condition peut être considérée comme satisfaite dans le cas de mes mesures ; elle ne l'est certainement pas quand on fait intervenir à la fois les régions interne et externe de la nébuleuse. Loin du centre, il arrive fréquemment que les raies 5 007 et 4 959 Å de (O III) soient seules émises.

Ainsi, lorsqu'on cherche à évaluer la température électronique, les mesures photographiques sur des spectres pris avec un spectrographe à fente fine peuvent être plus correctes, malgré leur moins grande précision, que les mesures photoélectriques portant sur des images monochromatiques nécessairement assez étendues et souvent mal séparées.

RADIOASTRONOMIE. — *Étude du rayonnement radioélectrique solaire sur 9 350 MHz, au voisinage du coucher et du lever du Soleil.* Note de MM. **Ilya Kazes** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

On décrit des observations du rayonnement radioélectrique solaire sur 3,2 cm de longueur d'onde qui ont permis de mettre en évidence au voisinage de l'horizon la réfraction et l'absorption atmosphérique ainsi qu'un phénomène de scintillation.

Depuis juin 1954 des mesures journalières du rayonnement radioélectrique solaire sur 9 350 MHz (3,2 cm) sont effectuées au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure à Paris. L'antenne est un miroir parabolique de 1,50 m de diamètre; sa monture est équatoriale et son entraînement automatique. Le principe du récepteur utilisé a été décrit précédemment (1). Le diagramme de réception a une ouverture à demi-puissance de 85′.

On s'est attaché particulièrement à l'étude du rayonnement au voisinage du coucher et du lever du Soleil; étude pour laquelle la situation dégagée de l'appareil est particulièrement favorable. L'horizon du lieu est à + 30′ environ.

1° Nous avons d'abord mesuré la réfraction atmosphérique pour la longueur

(4) *Astrophys. J.* 113, 1951, p. 125.

(5) M. J. Seaton, *Monthly Notices*, 114, 1954, p. 154.

(1) J. Arsac, E. J. Blum, J. H. Lestel et J. L. Steinberg, *Onde Électrique*, 33, 1953, p. 527.

d'onde de 3,2 cm en mesurant séparément ses composantes en coordonnées équatoriales :

— La mesure de l'angle horaire apparent du Soleil s'effectue simplement en laissant le Soleil défiler dans le lobe de l'antenne maintenue fixe; la précision obtenue est de l'ordre de 1′. La courbe ΔH de la figure 1 représente la composante équatoriale de la réfraction déduite de la moyenne des mesures effectuées au lever et au coucher du Soleil des 18, 19 et 20 janvier 1955.

La mesure de la variation de la déclinaison $\Delta\delta$ qui nécessite un pointage manuel donnant le maximum d'intensité sur le Soleil est réalisée à $\pm 4'$ près.

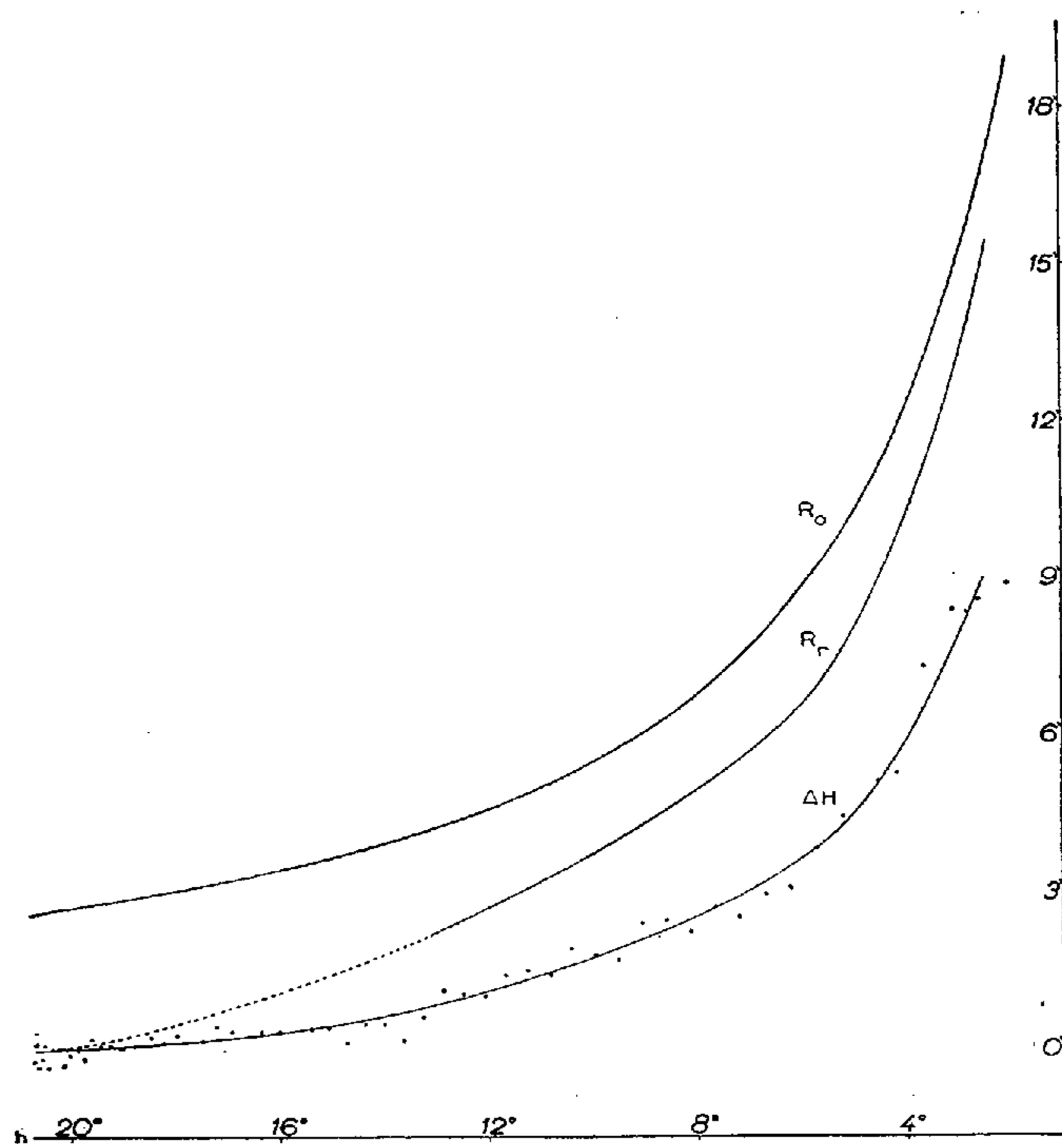


Fig. 1. — *En abscisse :* Site du Soleil en degrés. *En ordonnées :* Réfractions en minutes d'arc; R_0 réfraction optique; R_r, réfraction radioélectrique sur 9350 Mhz; ΔH, composante équatoriale de R_r.

A la précision de nos mesures, la réfraction trouvée est verticale c'est-à-dire que les valeurs de la réfraction totale R_r déduites des formules $R_r = H/\sin S$ (S étant l'angle à l'astre) et $R_r^2 = (\Delta H)^2 + (\Delta\delta)^2$ sont compatibles. Entre 2° et 13°, la réfraction a été calculée à partir de la première formule (courbe R_r de la figure 1) sa valeur est connue avec une erreur inférieure à 1′. Au-delà de 13°, la mesure de R_r repose sur celle de $\Delta\delta$ et de nouvelles mesures devront être faites en été pour en améliorer la précision.

2° Lorsque l'élévation du Soleil au-dessus de l'horizon devient inférieure à une vingtaine de degrés, l'intensité moyenne du rayonnement reçu commence à diminuer de façon notable. Cette atténuation est, sans doute, due au moins

en grande partie, à l'absorption par l'oxygène et sera décrite ultérieurement avec plus de détails.

3° A partir d'une quinzaine de degrés se produisent des variations d'intensité quasi périodiques. La figure 2 représente un enregistrement typique du coucher du Soleil non corrigé de la réfraction. L'amplitude de ces variations,

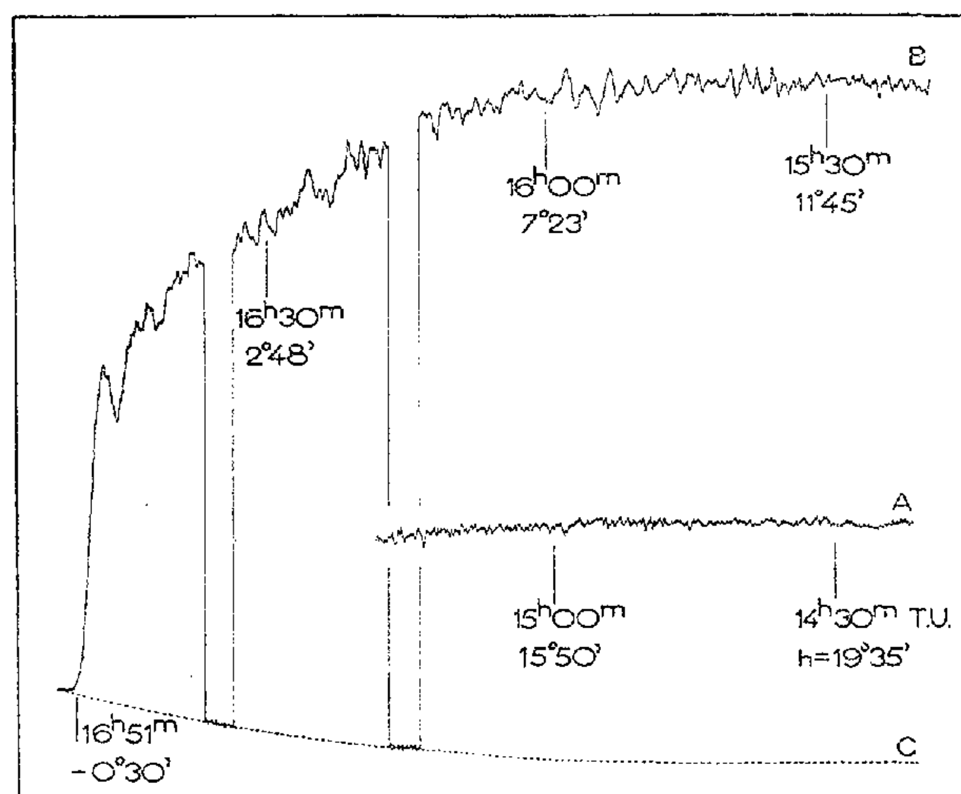


Fig. 2. — Variation apparente du rayonnement solaire sur 9350 Mhz le 20 octobre 1954; les courbes A et B tracées à la même échelle représentent la variation observée du rayonnement solaire, C, celle du rayonnement du ciel.

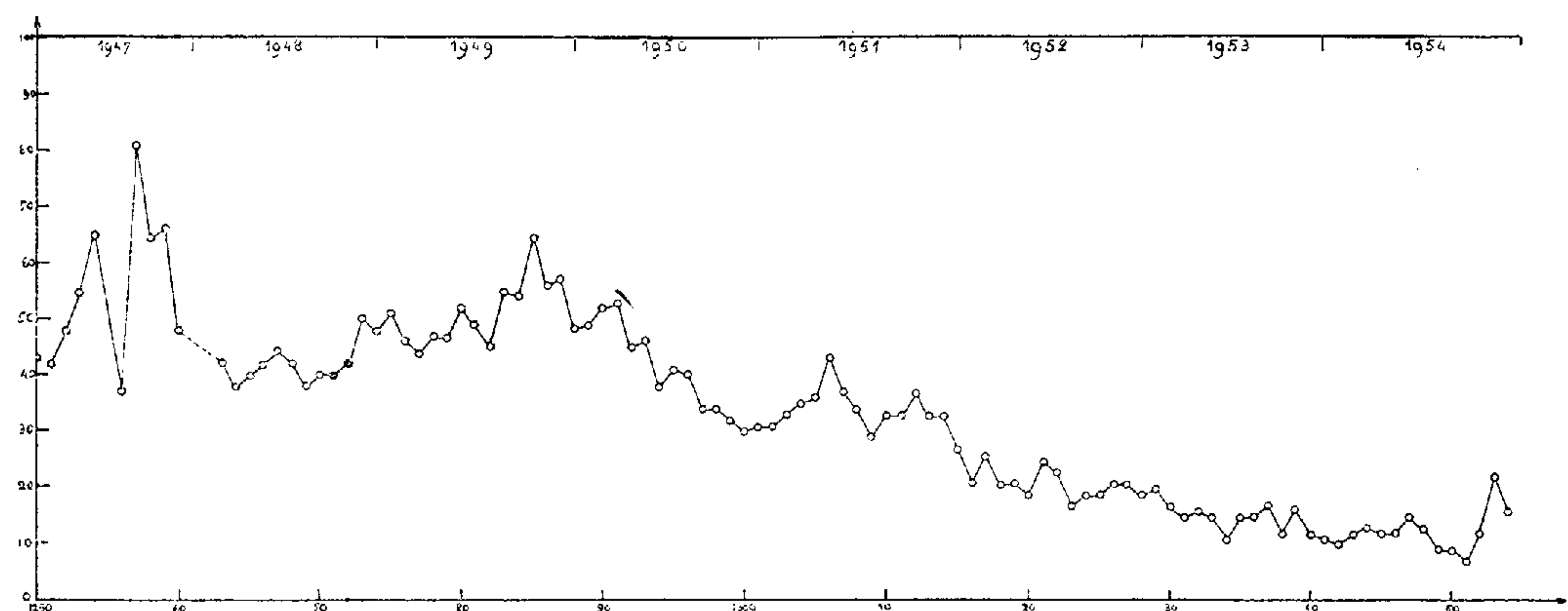
qui peut dépasser 5 % de l'intensité moyenne, augmente quand le site de l'astre diminue et paraît dépendre fortement des conditions météorologiques. Étant donné la finesse du lobe principal de l'antenne et l'amplitude réduite des lobes secondaires (inférieure à 1 %) il semble exclu que cette modulation soit due à des effets d'interférence avec des obstacles terrestres; sans doute s'agit-il d'un phénomène purement atmosphérique. Il est bon de préciser que ces fluctuations ne proviennent pas d'un dépointage momentané, dû par exemple à une variation de la direction apparente de la source. En effet, ces fluctuations persistent lorsque l'on assure un pointage correct permanent du Soleil. De plus, si l'on dépointe volontairement l'antenne, de façon à diviser par 2 l'intensité reçue, ces ondulations diminuent notablement alors qu'elles devraient augmenter s'il s'agissait d'un effet de dépointage.

ASTROPHYSIQUE. — *Variation de la couronne monochromatique de 1947 à 1954.* Note de M. **Bernard Vauquois**, présentée par M. André Danjon.

On étudie la variation de la couronne sur 5303 Å au cours de huit années d'observations (février 1947 à décembre 1954). La courbe d'intensité met en évidence un rapport 10 entre les périodes de maximum et de minimum d'activité.

L'émission de la couronne monochromatique au cours d'un cycle précédent (1939-1949) a fait l'objet d'une étude de M. Waldmeier (1). Une étude analogue est reprise ici sur une période de huit ans, en utilisant principalement les mesures du Pic du Midi. Bien que ne couvrant pas un cycle complet, la période envisagée comprend les années de maximum et de minimum d'activité. Pour représenter l'émission coronale, nous calculons pour chaque rotation un nombre représentant l'intensité moyenne de la raie verte. Dans ce but nous choisissons neuf jours *régulièrement répartis* dans la rotation et nous faisons pour chacun d'eux la moyenne des mesures effectuées de 5 en 5 degrés autour du disque; la moyenne de ces neuf jours détermine alors l'indice cherché de l'émission de la raie verte au cours de la rotation. La courbe de la figure 1 représente la variation de cet indice de la rotation 1250 à la rotation 1354. Les observations du Pic du Midi ne suffisent pas pour donner tous les jours nécessaires au calcul; aussi ont-elles été complétées par les mesures des observatoires du Wendelstein et de Kanzelhöhe. Ces dernières ont été ramenées à l'échelle des mesures du Pic du Midi au moyen de relations empiriques établies d'après les jours d'observation communs aux trois observatoires.

Discutons la précision des points obtenus sur la figure 1.



Intensité moyenne par rotation de la raie verte (5 303 Å) en fonction du temps. L'unité d'intensité est celle utilisée par l'Observatoire du Pic du Midi.

Une première erreur provient du fractionnement des résultats d'observations utilisés. L'espacement des jours choisis nous expose en effet à omettre des plages brillantes de faible surface et ainsi à adoucir la courbe d'intensité lorsque l'activité solaire est faible. Signalons toutefois que ce cas est assez improbable; en outre il est sans conséquence en période de forte activité.

(1) *Z. Astrophys.*, 26, 1949, p. 264.

Une autre incertitude provient de l'hétérogénéité des données car environ le tiers des mesures utilisées sont celles des observatoires du Wendelstein et accessoirement de Kanzelhöhe. Les relations empiriques de correspondance entre ces mesures et celles du Pic ont fait l'objet d'une étude spéciale; l'expérience a montré qu'elles donnent de bons résultats au cours de l'année pour laquelle elles ont été calculées; par contre, elles se sont avérées médiocres pour les années voisines; aussi avons-nous déterminé ces relations pour chaque année. De ce fait les erreurs dues à l'hétérogénéité des mesures sont rendues comparables aux erreurs qui résultent de l'emploi des seules données du Pic.

La courbe de la figure 1 accuse un maximum d'activité en septembre 1947 (rotation 1257) et un minimum en septembre 1954 (rotation 1351). Entre ces rotations le rapport des intensités moyennes est 10. En admettant que l'émission de la raie verte ne dépende pas de la température, mais soit seulement proportionnelle au carré de la densité électronique, cette dernière quantité aurait varié dans un rapport d'environ 3 pendant ce cycle. Ce résultat est légèrement supérieur à celui donné par H. C. van de Hulst [2].

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Le principe de Feynman en mécanique quantique non relativiste.* Note de M. **Roland Omnès**, présentée par M. Joseph Pérès.

Justification mathématique du principe de Feynman dans certains cas simples.

Étant donné le lagrangien $L(\mathbf{r},\ t,\ d\mathbf{r}/dt)$ d'une particule, il passe en général une extrémale de l'action $S=\int L\,dt$ et une seule par deux points $A(\mathbf{r},\ t)$ et $B(\mathbf{R},\ T)$, $T>t$. Soit $S(\mathbf{r}t,\ \mathbf{R}T)$ la valeur correspondante de l'action que nous supposerons minimale. On vérifie aisément que la connaissance de cette fonction S donne toutes les propriétés du système et qu'en particulier elle permet de déterminer le lagrangien et les trajectoires.

Soit $\rho=\boldsymbol{\varphi}(\tau)\ t\leq\tau\leq T$ l'équation de cette extrémale. Une trajectoire virtuelle quelconque joignant les points d'espace-temps A et B sera représentée par $\boldsymbol{\rho}=\boldsymbol{\varphi}(\tau)+\mathbf{f}(\tau)$, la fonction $\mathbf{f}$ s'annulant aux bornes t et T. Nous introduirons une topologie dans l'espace des fonctions $\mathbf{f}$ de la façon suivante : Un voisinage de l'unité sera l'ensemble des fonctions donnant à l'action une valeur comprise entre $S(\mathbf{r}t,\ \mathbf{R}T)$ et $\mu(\mu>S)$. Cet espace constitue alors un groupe topologique non compact.

Dans ce groupe, nous introduirons la mesure $M(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}T)$ de l'ensemble des éléments tels que la valeur correspondante de l'action soit comprise

---

([2]) *The Sun*, University of Chicago Press.

entre μ et $\mu + d\mu$ et nous poserons pour cette mesure l'axiome suivant

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{M}(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}\mathrm{T}) = \int dv_\rho \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\mu_2 \mathrm{M}(\mathbf{r}t,\ \mu_1,\ \rho\tau)\mathrm{M}(\rho\tau,\ \mu_2,\ \mathbf{R}\mathrm{T})\,\delta(\mu - \mu_1 - \mu_2) \\ \qquad\qquad (t < \tau < \mathrm{T}), \end{array} \right.$$

avec la restriction évidente

$$(2)\qquad \mathrm{M}(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}\mathrm{T}) = 0 \qquad \text{pour} \quad \mu < \mathrm{S}(\mathbf{r}t,\ \mathbf{R}\mathrm{T}).$$

L'axiome (1) est fondamentalement analogue à un principe de probabilités et (2) exprime que l'action est minimale sur la trajectoire classique.

Si nous introduisons la transformée de Fourier de la mesure

$$(3)\qquad \mathrm{G}(\mathbf{r}t,\ s,\ \mathbf{R}\mathrm{T}) = \int e^{i\mu s} \mathrm{M}(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}\mathrm{T})\, d\mu,$$

(1) devient

$$(4)\qquad \mathrm{G}(\mathbf{r}t,\ s,\ \mathbf{R}\mathrm{T}) = \int \mathrm{G}(\mathbf{r}t,\ s,\ \rho\mathrm{G})\, \mathrm{G}(\rho\tau,\ s,\ \mathbf{R}\mathrm{T})\, d\mathrm{V}\rho,$$

équation caractéristique de la fonction de Green donnant l'évolution dans le temps de la solution d'une équation opératorielle du type

$$(5)\qquad \frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathrm{H}(s)\psi,$$

où H est un opérateur linéaire dépendant du paramètre s. Les conditions aux bornes pour l'équation (4) sont déduites de la condition (2). (En général, la transformation de Fourier ne sera pas inversible.)

Cherchons l'opérateur H dans quelques cas simples.

Dans le cas d'une particule libre $\mathrm{L} = (1/2)(d\mathbf{r}/dt)^2$ les calculs peuvent être menés complètement à partir de (1) et (2) et donnent

$$\mathrm{G}(\mathbf{r}t,\ s,\ \mathbf{R}\mathrm{T}) = -\frac{(1+i)\sqrt{s}}{8\pi^{\frac{3}{2}}(\mathrm{T}-t)^{\frac{3}{2}}} \exp\left[\frac{is(\mathbf{R}-\mathbf{r})^2}{2(\mathrm{T}-t)}\right],$$

où nous reconnaissons la fonction de Green de l'équation

$$-is\frac{\partial\psi}{\partial t} = \Delta\psi$$

qui, dans le cas particulier $s = 1/\hbar$ est l'équation de Schrödinger de la particule libre.

Dans le cas d'une particule soumise à un potentiel $\mathrm{V}(\mathbf{r})$, on peut faire une étude locale approchée, analogue à celle donnée par Feynman [1] qui montre que l'équation (5), pour $s = 1/\hbar$ est l'équation de Schrödinger associée

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(\frac{\hbar^2}{2}\Delta - \mathrm{V}\right)\psi$$

---

(1) *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1948, p. 367.

et donc que l'évolution dans le temps de la fonction d'état sera définie par

$$(6) \qquad \psi(\mathbf{R}\mathrm{T}) = \int e^{\frac{i\mu}{\hbar}} \mathrm{M}(\mathbf{r}t,\ \mu,\ \mathbf{R}\mathrm{T})\psi(\mathbf{r}t)\,d\mathrm{V}r\,d\mu.$$

L'équation (6) n'est autre que l'expression du principe de Feynman pour la mécanique quantique non relativiste : « sommation de l'exponentielle de $i/\hbar$ fois l'action » sur toutes les trajectoires virtuelles.

Certaines généralisations des méthodes présentées ici sont évidentes mais la formalisation de la théorie fonctionnelle des opérateurs semble présenter de sérieuses difficultés, en particulier, elle paraît exiger d'étendre la notion de mesure de fonctions aux distributions.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les parties finies des intégrales de Riemann-Weyl et les procédés de régularisation.* Note de M. **A. González Domínguez**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une formule de régularisation pour les divergences ultraviolettes [formule (1)], qui fait usage essentiel du concept de partie finie *à l'infini* d'une intégrale de Riemann-Weyl divergente.

1. Soit $f(\mathrm{A})$, $[0 < a \leq \mathrm{A} < \infty]$, une fonction qui tend vers l'infini lorsque $\mathrm{A} \to \infty$. Considérons les fonctions $\mathrm{K}(\mathrm{A}, m, z) = \mathrm{A}^z \log^m \mathrm{A}$, avec m entier non négatif, en convenant d'exclure la valeur $z = 0$, si $m = 0$. Soit $\mathrm{C}(\mathrm{A})$ une combinaison linéaire de fonctions K. Si la différence $f(\mathrm{A}) - \mathrm{C}(\mathrm{A})$ tend vers une limite finie lorsque $\mathrm{A} \to \infty$, nous dirons que cette limite est la partie finie à l'infini (ou bref : la partie finie) de $f(\mathrm{A})$ [1]. Cette partie existe dans le cas où $f(\mathrm{A}) = \int_a^{\mathrm{A}} \mathrm{G}(x)\,dx$, avec $\mathrm{G}(x) = \sum_\nu c_\nu x^{z_\nu} + h(x)$, $a > 0$, $h(x) \in \mathrm{L}_1(a, \infty)$, et c_ν, z_ν nombres complexes quelconques, avec $\mathrm{R}e z_\nu \geq -1$.

Elle redonne, dans ce cas, la définition classique de partie finie, de M. Hadamard, mais transposée au cas où le point de non sommabilité de l'intégrande est le point à l'infini. Nous utiliserons le concept de partie finie à l'infini pour donner un sens à des intégrales de Riemann-Weyl d'ordre α divergentes, dont nous rappellons la définition [2] :

$$\mathrm{I}_{\mathrm{RW}}^{(\alpha)}\{f(x)\} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^\infty (t - x)^{\alpha - 1} f(t)\,dt.$$

2. Soit $\mathrm{F}(k, m)$ une distribution dépendant d'un paramètre m, qui est un invariant lorentzien. Supposons que F ne soit pas intégrable ; mais que sa déri-

(1) La même définition est utilisée, avec le changement de variable $z = \varepsilon^{-1}$, par P. D. Methée, *Comm. Math. Helv.*, **28**, 1954, p. 225-269.

(2) H. Weyl, *Vierteljahrschrift Naturforsch. Ges. Zürich*, **62**, 1917, p. 296-302.

vée $n^{\text{ième}}$ par rapport à m, avec n suffisamment grand, que nous désignerons par $F^{(n)}(m, k)$, soit intégrable. Alors, pour donner un sens, d'une manière invariante, au produit scalaire divergent $\langle F(k, m), 1 \rangle$, nous ferons usage de la *formule de régularisation* suivante.

$$\boxed{\langle F(k, m), 1 \rangle_{\text{reg}} = (-1)^n \, \text{Pf.} \, I^{(n)}_{\text{RW}} \{ \langle F^{(n)}(k, m), 1 \rangle \}.} \tag{1}$$

Le principe de *l'intégratian par rapport aux masses*, qui est à la base même de l'idée de régularisation, admet comme on le voit, une formulation particulièrement simple dans le langage des distributions.

3. *Exemples.* — *a.* Énergie propre du photon ([3])

$$F(k, m^2) = \frac{2ie^2}{(2\pi)^4} \int_0^1 \frac{k^2 \delta_{\mu\nu} - 2k_\mu k_\nu + kq\,\delta_{\mu\nu} - k_\mu q_\nu - k_\nu q_\mu + m^2 \delta_{\mu\nu}}{(k^2 + 2ukq + uq^2 + m^2 - iy)^2} \, du.$$

Ici k et q sont des tétravecteurs : $kq = k_1 q_1 + k_2 q_2 + q_3 k_3 - k_4 q_4$; $y > 0$. On obtient d'après (1) (il suffit de dériver deux fois par rapport à m^2)

$$\langle F(k, m^2), 1 \rangle_{\text{reg}} = \frac{-e^2}{4\pi^2} [q^2 \delta_{\mu\nu} - q_\mu q_\nu] S(q),$$

où

$$S(q) = \int_0^1 (u - u^2)(1 + \log(uq^2 - u^2 q^2 + m^2 - iy)) \, du.$$

Si l'on « renormalise » cette expression

$$\{ \langle F(k, m^2), 1 \rangle_{\text{reg}} \}_{\text{renorm}} = \frac{-e^2}{4\pi^2} [q^2 \delta_{\mu\nu} - q_\mu q_\nu][S(q) - S(0)],$$

on obtient, en y faisant $y \to 0$, le résultat de Gupta.

$$F(k, m) = k_\sigma k_\tau (k^2 - m + iy)^{-3} \qquad (\sigma, \tau = 1, 2, 3, 4). \tag{b}$$

La formule (1) donne

$$\langle F(k, m), 1 \rangle_{\text{reg}} = \frac{-i\pi^2 \delta_{\sigma\tau}}{4} \log(m - iy).$$

Par conséquent (ce produit scalaire apparaît dans l'évaluation du moment magnétique anomal de l'électron) ([4]);

$$\langle (k_{44} - k_{xx})(k^2 - m + iy)^{-3}, 1 \rangle_{\text{reg}} = 0 \qquad (x = 1, 2, 3).$$

Plus généralement, la formule (1) donne la valeur zéro àtoutes les intégrales dites « ambiguës » qui apparaissent dans les termes non invariants de jauge.

(3) S. N. Gupta, *Proc. Phys. Soc.* A, 166, 1949, p. 129-138.
(4) *cf.* W. Heitler, *The Quantum theory of radiation*, Oxford, 1954, p. 313.

THERMIQUE. — *Sur l'inflammation dans une couche de charbon en grains* (¹). Note de MM. **Marcel Véron** et **Le Trung Chinh**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans un tube en silice *vertical* de diamètre égal à 3 cm, chauffé par un four électrique à température croissante « programmée » linéairement, on place un lit de charbon en grains, que traverse un courant d'air ascendant bien réparti par deux bouchons réfractaires à perforations multiples, encadrant la couche. La montée en température est lente (inférieure à 400° C/h); l'air et tout le charbon suivent pratiquement la même loi d'échauffement durant près d'une heure. Les températures entre les grains du lit de charbon sont simultanément mesurées par quatre couples situés à quatre niveaux différents, les lectures étant faites en multiples de 5° C.

Dans ces conditions, l'inflammation se produit brusquement *en un plan intérieur à la masse* (et non simultanément dans toute la masse); à partir de ce plan, l'inflammation régresse vers le bas par conduction vive et rayonnement, suivant le processus élémentaire communément connu sous le vocable « underfeed »; pendant les premiers instants, l'inflammation progresse aussi vers le haut par convection vive, conduction vive et rayonnement, suivant le processus dit « overfeed ».

Précédé de l'échauffement lent imposé par le four, le passage, sur un couple, du front d'inflammation descendant déclenche une montée soudaine et brutale de la température, avec point anguleux très marqué sur la courbe temps-température. La température du point anguleux est sensiblement la même pour tous les couples situés *au-dessous* du plan d'inflammation initial, et elle est exactement reproductible; nous l'appellerons *température d'inflammation.*

L'accélération brusque de la montée en température à un niveau donné est précédée d'un dégagement local de matières volatiles; le délai qui s'écoule entre le début de leur apparition hors du lit de charbon et l'apparition du point anguleux des températures à un niveau intérieur donné représente à peu près le temps qu'emploie le front d'inflammation à régresser depuis son emplacement initial jusqu'au niveau considéré.

La température d'inflammation T_i que nous avons définie et mesurée dépend un peu de la vitesse d'échauffement v du four, et elle varie dans le même sens. Avec un anthracite de Hongay à 8,2 % de matières volatiles, en grains calibrés de 2 à 3 mm sous une épaisseur de 5 cm, recevant un

(¹) Le mot « grains » est employé ici au sens physique : industriellement, on appelle plutôt « granulés » les échantillons de petit diamètre que nous avons expérimentés.

débit d'air égal à 4 l/mn, on a relevé les correspondances suivantes :

v (°C/h)	400	300	200	150	→ 0
T_i (°C)	450	445	435	430	→ 400

Il faut sans doute y voir surtout l'influence de la préoxydation, qui précède l'inflammation durant un temps de plus en plus long (déjà supérieur à 1 h pour la vitesse de 400° C/h).

La température d'inflammation T_i ne dépend pratiquement pas du débit d'air dans tout le domaine expérimenté, de 3 à 7 l/mn.

La température d'inflammation T_i dépend du diamètre d des grains, et elle varie dans le même sens. Pour les conditions ci-dessus indiquées, avec $v = 400°$ C/h, on a relevé les correspondances suivantes :

d (mm)	5 à 4	4 à 3	3 à 2
T_i (°C)	475	465	450

(Une poussière de charbon pulvérisé en suspension dans l'air s'enflamme aussi à température croissante avec le diamètre des grains, mais par un autre mécanisme, et suivant une autre loi).

La température d'inflammation T_i dépend évidemment du combustible, et, dans l'ensemble, elle varie en sens inverse de l'indice de matières volatiles (V). Pour les mêmes conditions que ci-dessus, avec des grains d'anthracite calibrés de 3 à 2 mm, on a relevé les correspondances suivantes :

V (%)	3,9	4	6,1	7,8	8,2	9,3	10
T_i (°C)	520	530	450	435	450	440	380

les anomalies confirmant qu'un combustible (même anthraciteux) ne peut être complètement défini par son indice de matières volatiles.

Les températures d'inflammation T_i des mélanges de charbons ne sont pas des moyennes pondérées des T_i de leurs constituants : elles varient d'une façon non linéaire, mais continue et sans extrémums.

Enfin, l'addition de divers métaux ou sels en poudre dispersée altère plus ou moins la température d'inflammation T_i d'un charbon. A 4 % en poids, pour les mêmes conditions que ci-dessus ($T_i = 450°$ C sans addition), on a relevé les correspondances suivantes :

Addition	Cu.	Fe.	Cr.	Ni.	Al.	ClNa.	CO_3K_2.
ΔT_i (°C)	−55	−30	0	0	0	+10	+10

Une Note ultérieure traitera des autres aspects des phénomènes en cause.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la polarisation en haute fréquence d'une substance sphérique et d'un ensemble de particules parfaitement diélectriques.* Note (*) de M. **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Considérons un champ électrique périodique uniforme $\vec{h} = he^{j\omega t}$ agissant en régime quasi stationnaire sur un petit granule sphérique de rayon a $(2a \ll 2\pi c/\omega)$ et de pouvoir inducteur spécifique ε tel que l'a défini Becker [1].

Pour des solutions harmoniques, les équations de Maxwell en coordonnées sphériques rapportées au « grain » se réduisent aux trois équations suivantes :

Système de Gauss :

$$(1)\qquad \frac{\varepsilon}{c} r^2 \sin\theta\, j\omega h_r = \frac{\partial}{\partial\theta}[r\sin\theta\, H_\varphi];$$

$H_\theta = H_r = 0$:

$$(2)\qquad \frac{\varepsilon}{c} r\sin\theta\, j\omega h_\theta = -\frac{\partial}{\partial r}[r\sin\theta\, H_\varphi];$$

$h_\varphi = 0$:

$$(3)\qquad -\frac{1}{c} r j\omega H_\varphi = \frac{\partial}{\partial r}\left[r h_\theta - \frac{\partial h_r}{\partial\theta}\right],$$

$$(4)\qquad 2a \ll \frac{2\pi c}{\omega}.$$

(H, champ magnétique $\vec{H} = He^{j\omega t}$ et h sont indépendants du temps).

En posant $S = r\sin\theta\, H_\varphi$ et $K^2 = \omega^2\varepsilon/c^2$ l'ensemble des équations précédentes conduit à

$$(5)\qquad \frac{\partial^2 S}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 S}{\partial\theta^2} - \frac{1}{r^2}\operatorname{cotg}\theta\frac{\partial S}{\partial\theta} + K^2 S = 0$$

qui se décompose en deux équations, l'une liée aux polynomes associés de Legendre, l'autre une fonction de Bessel.

Leur étude conduit aux résultats suivants :

A l'intérieur du grain :

$$(6)\qquad S_i = A r^{\frac{1}{2}} J_{\frac{3}{2}}(Kr)\sin^2\theta.$$

A l'extérieur du grain :

$$(7)\qquad S_e = h_0\left[-j\omega\frac{r^2}{2} + \frac{B}{r}\right]\sin^2\theta,$$

A et B sont donnés par les conditions de continuité

$$A = \frac{3j}{2c} h_0 \left[\frac{\omega\varepsilon a^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)}\right]$$

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) Becker, *Théorie des électrons.*

et

$$B = \frac{j}{2}\omega a^3 \left[1 - \frac{3 J_{\frac{3}{2}}(Ka)}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)} \right].$$

A l'aide de (1) et (2) on déduit par (6) les champs à l'intérieur de la particule

$$(8) \qquad h_r = \frac{c}{\varepsilon r^2 \sin\theta j\omega} \frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{3 h_0 a^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)} \frac{J_{\frac{3}{2}}(Kr)}{r^{\frac{3}{2}}} \cos\theta,$$

$$(9) \qquad h_\theta = \frac{-c}{\varepsilon r \sin\theta j\omega} \frac{\partial S}{\partial r} = \frac{-3 h_0 a^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)} \frac{Kr J_{\frac{1}{2}}(Kr) - J_{\frac{3}{2}}(Kr)}{2 r^{\frac{3}{2}}} \sin\theta.$$

Puis leur composante suivant l'axe des z :

$$h_z = -h_\theta \sin\theta + h_r \cos\theta,$$

$$(10) \qquad h_z = h_0 \frac{a^{\frac{3}{2}} K}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)} r^{-\frac{1}{2}} \left[J_{\frac{1}{2}}(Kr) + \left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta\right) J_{\frac{3}{2}}(Kr) \right].$$

A partir de $dP = [(\varepsilon - 1)/4\pi] h_z \, dv$, on déduit la polarisation

$$P = \frac{h_0 a^{\frac{3}{2}} K}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)} \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} \times \int_0^a \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[J_{\frac{1}{2}}(Kr) + \left(1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta\right) J_{\frac{3}{2}}(Kr) \right] r^{\frac{3}{2}} \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi,$$

$$(11) \qquad P = \frac{(\varepsilon - 1) a^3 J_{\frac{3}{2}}(Ka)}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)} h_0.$$

Si Ka est petit, on retrouve le résultat connu : $P = h_0 [(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)] a^3$.

Remarquons que si ε est réel et très grand (cas de certains titanates), les racines du dénominateur de h_r, h_θ, h_z sont voisines de celles de $J_{3/2} = 0$. En tenant compte de (4), on est conduit à n'admettre comme racines que celles qui sont très inférieures à $\pi\sqrt{\varepsilon}$. *Pour ces valeurs, le champ électrique et, par conséquent l'énergie électrostatique, peuvent devenir extrêmement grands.* Ceci même pour des fréquences radioélectriques comme le prouvent quelques exemples numériques.

Enfin (11) définit un facteur de polarisation α,

$$(12) \qquad P = \alpha h_0 \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \frac{(\varepsilon - 1) a^3 J_{\frac{3}{2}}(Ka)}{(\varepsilon - 1) J_{\frac{3}{2}}(Ka) + Ka J_{\frac{1}{2}}(Ka)}.$$

Le champ efficace dans un milieu dense valant $h_0 + (4\pi/3)P$, si l'on appelle τ le volume total occupé par les N particules dans un centimètre cube, on en

déduit la susceptibilité apparente,

$$(13)\quad \left\{ \begin{aligned} &\varepsilon_{ap} = 1 + 4\pi \frac{P}{h_0} = \frac{[\varepsilon + 2 + 2\tau(\varepsilon - 1)]\, J_{\frac{1}{2}}(Ka) + (\varepsilon - 1)(1 + 2\tau)\, J_{\frac{5}{2}}(Ka)}{[\varepsilon + 2 - \tau(\varepsilon - 1)]\, J_{\frac{1}{2}}(Ka) + (\varepsilon - 1)(1 - \tau)\, J_{\frac{5}{2}}(Ka)} \\ &\qquad\qquad \left(\tau = \frac{4\pi}{3} a^3 N;\ 0 \leqq \tau \leqq 1\right) \end{aligned} \right.$$

dont on peut séparer les parties réelle et imaginaire si ε est complexe.

SPECTROSCOPIE. — *Étude des raies d'absorption de la « série verte » de l'oxyde cuivreux* Cu_2O *aux très basses températures*. Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **René Reiss** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude des raies d'absorption de la « série verte » de Cu_2O entre 196° K et 4,2° K.

L'étude de la « série verte » [1] de Cu_2O présentait de grandes difficultés, ne pouvant être faite qu'avec des lames extrêmement minces, difficiles à obtenir. Nous avons pu mettre au point une méthode de préparation qui permet, à présent, d'obtenir aisément des lames de 15 à 25 μ. Ces lames sont obtenues par oxydation superficielle d'une plaque de cuivre électrolytique et décollement de la couche d'oxyde par trempe.

Les échantillons préparés ainsi sont très transparents. Ils permettent d'observer la première raie de la série verte à des températures assez élevées. Nous avons effectué des mesures aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides (Laboratoire de Bellevue), mesures qui n'avaient pas été faites précédemment, ni par notre groupe, ni par Gross et ses collaborateurs [2]. Par ailleurs, nous avons effectué des mesures sur la première raie de la série à 196° K et repris des mesures sur toutes les raies observables à la température de l'azote liquide. Les mesures aux basses températures ont donné les longueurs d'onde suivantes (à 1 Å près) pour les trois premières raies :

	He en ébullition.	H_2 en ébullition.	N_2 en ébullition.	196° K.
$n = 2$	5 468,1 Å	5 468,1 Å	5 494,2 Å	5 583 Å
$n = 3$	5 417,1 »	5 416,8 »	5 442,2 »	—
$n = 4$	5 401,9 »	5 402 »	5 425 »	—

Les mesures dans l'azote liquide concordent à 1 Å près avec nos mesures précédentes [1].

Nous avons pu représenter les nombres d'onde des raies observées aux diffé-

(*) Séance du 24 janvier 1955.

[1] S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67.

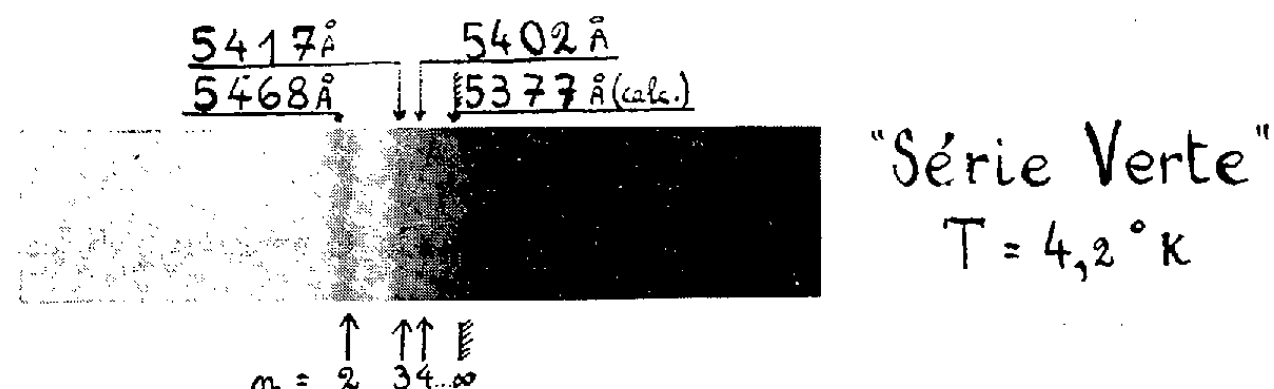
[2] E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *Dok. U.R.S.S.*, 90, 1953, p. 745.

rentes températures, par les formules suivantes :

$$\text{He et H}_2 \text{ en ébullition : } \nu_n = 18\,598 - \frac{1242}{n^2} \text{ cm}^{-1}, \qquad n = 2, 3, 4;$$

$$\text{N}_2 \text{ en ébullition : } \nu_n = 18\,514 - \frac{1252}{n^2} \text{ cm}^{-1}, \qquad n = 2, 3, 4.$$

On voit que, comme pour la série jaune, le premier terme est fonction de la température, tandis que la constante de Rydberg réduite semble être à peu près invariable.



Le spectre ci-dessus, représente la série verte à la température de l'hélium en ébullition; la figure 1, la courbe photométrique d'un cliché de cette série; la figure 2 représente la variation du nombre d'onde de la raie $n = 2$ en fonction de la température.

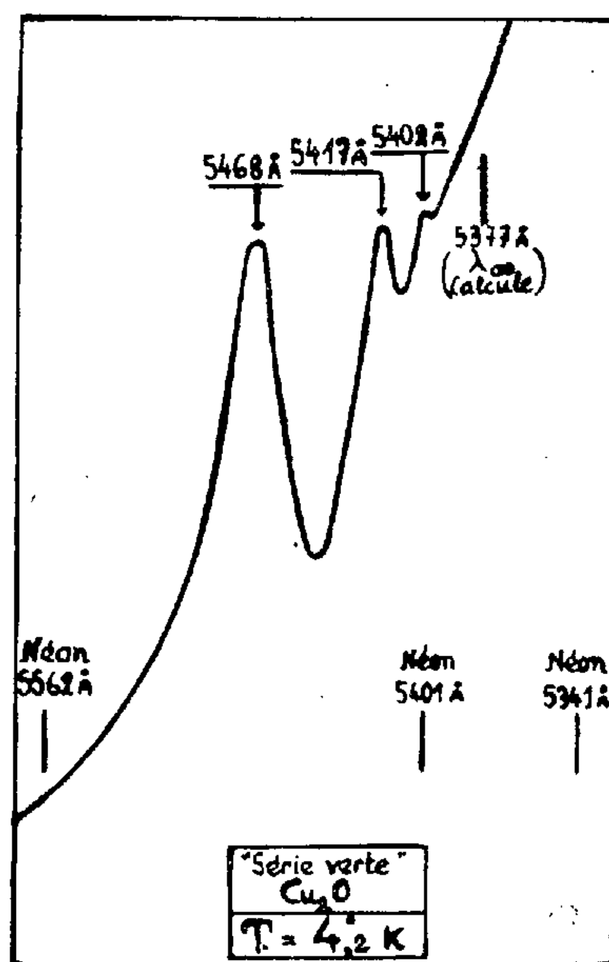


Fig. 1.

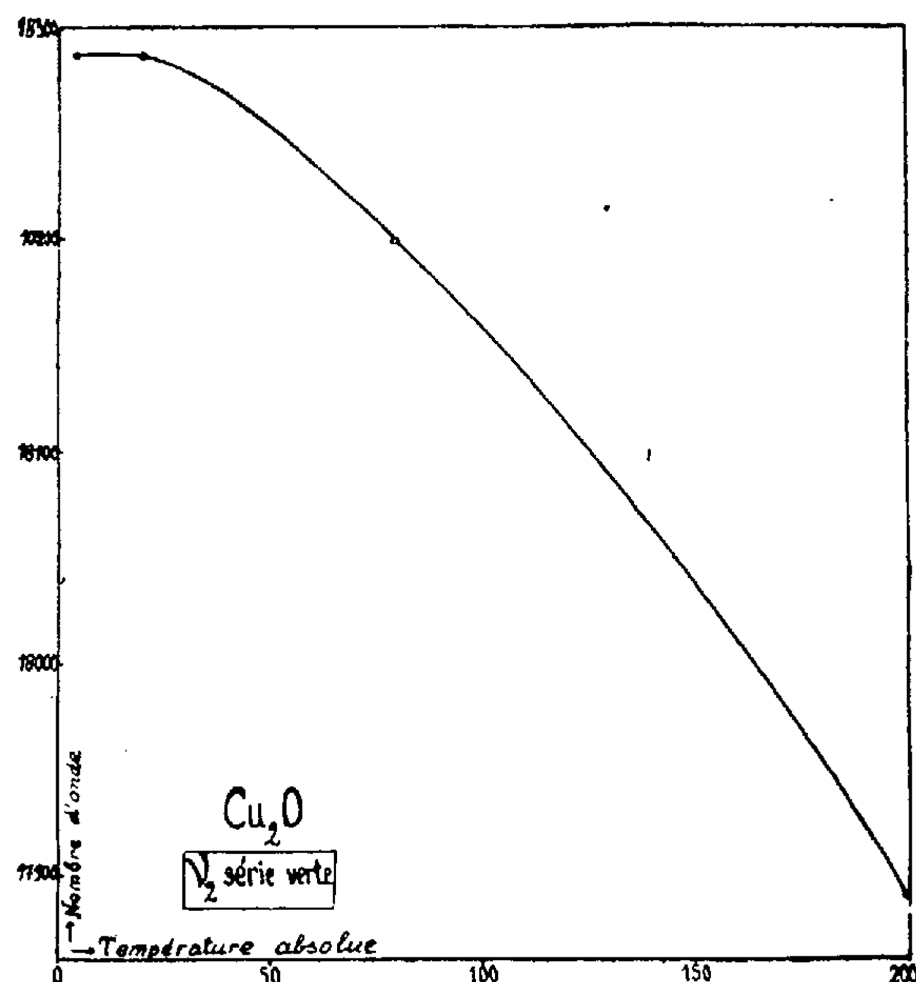


Fig. 2.

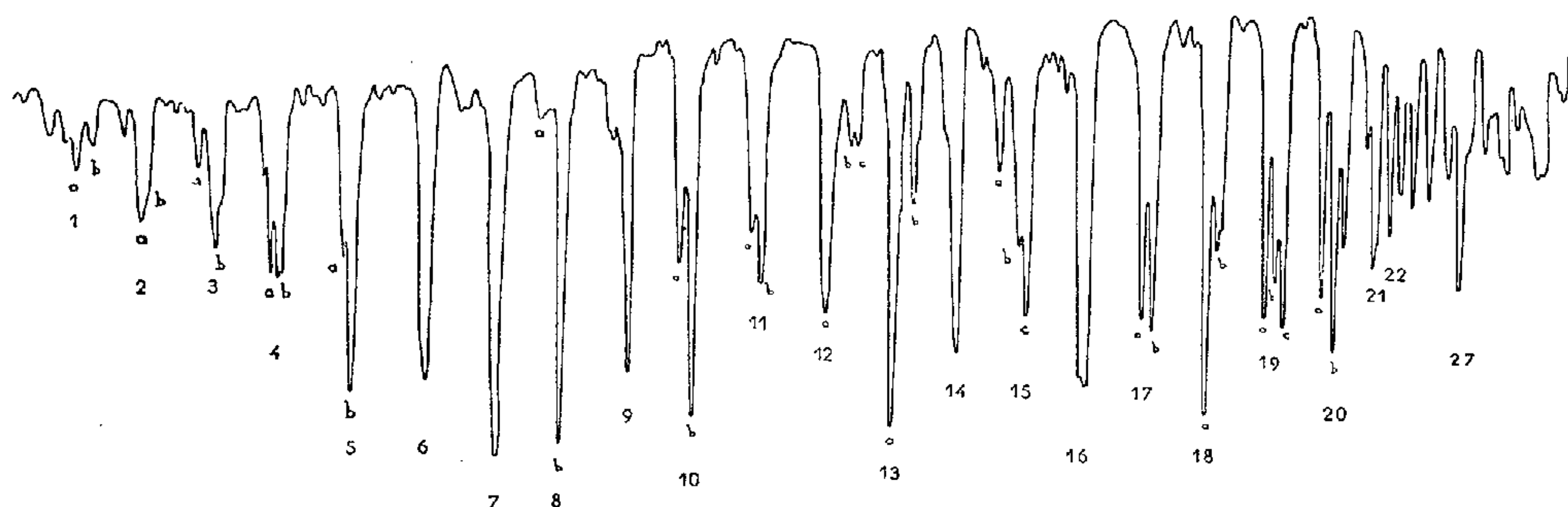
Nous avons, par ailleurs, repris des mesures relatives aux raies de la série jaune et avons retrouvé à toutes les basses températures (He, H_2, N_2) un bon

accord avec nos déterminations précédentes (à 1 Å près). Ce résultat prouve que la définition des températures de nos échantillons est bonne et reproductible dans la méthode utilisée.

SPECTROSCOPIE. — *Étalonnage de la bande de l'ammoniac à 1,98 μ.* Note (*) de M. **Claude Haeusler**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étalonné la bande de l'ammoniac à 1,98 μ, par rapport aux deux bandes du gaz carbonique à 1,96 et 2,01 μ respectivement. La structure rotationnelle de ces deux bandes est connue avec précision (1).

Le système dispersif est un réseau échelette à 600 traits/mm utilisé dans un montage de Pfund. Le détecteur est une cellule au sulfure de plomb, refroidie à la neige carbonique. La cuve contenant l'ammoniac a 35 cm de long, la pression de l'ammoniac était d'environ 10 cm de mercure. Sur l'axe du support de réseau est fixé un petit miroir concave qui forme l'image d'une fente lumineuse sur une règle graduée, la position de cette image détermine la position du réseau (2).



On enregistre le spectre du gaz carbonique et une série de tops, repérant la position du réseau. Puis on enregistre le spectre de l'ammoniac et une nouvelle série de tops. On détermine alors les nombres d'onde des raies de la bande de l'ammoniac à partir de ceux du gaz carbonique. La précision est meilleure que le 1/10e de cm^{-1} (à l'exception des raies 10 à 13, pour lesquelles la précision est inférieure au 1/10e de cm^{-1}).

Il est très difficile de donner une interprétation valable de cette bande, car, d'une part, elle est composée manifestement d'un mélange de bandes de

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) Goldberg, *Phys. Rev.*, 76, n° 12, 1949, p. 1848-1858.

(2) M. G. Amat, M. P. Barchewitz et Mme M. L. Grenier-Besson, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 563.

combinaison perpendiculaires, et, d'autre part, la fréquence de la fondamentale ν_3 qui entre dans ces combinaisons est mal connue ([3]).

Plusieurs interprétations de la nature de cette bande ont déjà été proposées et en particulier la suivante : $\nu_3 + \nu_4$.

En fait, cette bande pourrait être considérée comme la superposition de trois bandes de combinaisons, ce qui en expliquerait la grande complexité. La position des centres de ces bandes, calculée approximativement, serait :

$$\nu_1 + \nu_4 = 4\,963,4\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{type E}),$$
$$\nu_3 + 2\nu_2 = 5\,011\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{type E}),$$
$$\nu_3 + \nu_4 = 5\,041,5\ \text{cm}^{-1} \quad (\text{type E} + \text{A}).$$

Ces trois combinaisons ont toutes le type de symétrie E. Leurs fréquences étant voisines, une résonance de Fermi importante doit donc en résulter. Les intensités des bandes de combinaisons $\nu_3 + 2\nu_2$ et de la composante E de $\nu_3 + \nu_4$ (qui devraient être faibles, car ν_3 est très faible) seraient augmentées par résonance avec $\nu_1 + \nu_4$.

Nous espérons confirmer cette interprétation lorsque nous aurons étudié la fondamentale ν_3.

N°	Nombres d'onde rapportés au vide (cm⁻¹).	N°	Nombres d'onde rapportés au vide (cm⁻¹).	N°	Nombres d'onde rapportés au vide (cm⁻¹).
1 *a*.......	4 927,3	10 *b*.......	5 016,6	17 *b*.......	5 086,1
1 *b*.......	4 929,9	11 *a*.......	5 025,0	18 *a*.......	5 094,0
2 *a*.......	4 936,7	11 *b*.......	5 026,1	18 *b*.......	5 095,4
2 *b*.......	4 937,6	12 *a*.......	5 035,5	19 *a*.......	5 103,2
3 *a*.......	4 947,7	12 *b*.......	5 039,5	19 *b*.......	5 104,9
3 *b*.......	4 945,4	12 *c*.......	5 040,5	19 *c*.......	5 106,0
4 *a*.......	4 955,9	13 *a*.......	5 046,0	20 *a*.......	5 112,2
4 *b*.......	4 957,1	13 *b*.......	5 049,0	20 *b*.......	5 114,1
5 *a*.......	4 966,3	14........	5 056,1	20 *c*.......	5 115,6
5 *b*.......	4 967,3	15 *a*.......	5 062,7	21........	5 120,6
6........	4 976,9	15 *b*.......	5 065,8	22........	5 123,3
7........	4 986,9	15 *c*.......	5 066,8	23........	5 124,9
8 *a*.......	4 993,4	16 *a*.......	5 075,4	24........	5 126,9
8 *b*.......	4 996,8	16 *b*.......	5 076,0	25........	5 129,5
9........	5 006,8	16 *c*.......	5 076,4	26........	5 132,1
10 *a*.......	5 014,5	17 *a*.......	5 084,7	27........	5 134,5

([3]) Certains auteurs proposent 3 414 cm⁻¹, d'autres 3 450 cm⁻¹.

EFFET RAMAN. — *Spectre de Raman de l'eau de cristallisation du fluosilicate de zinc hexahydraté, à basse température.* Note de Mme **Annette Weil-Marchand**, présentée par M. Jean Cabannes.

A basse température les bandes Raman de l'eau se résolvent en raies. Plusieurs hypothèses sur l'orientation des molécules sont exposées.

Le fluosilicate de zinc cristallise dans le système rhomboédrique. Il appartient au groupe spatial $C_{3i}^{2} - R\bar{3}$. La maille élémentaire contient une seule molécule de $[SiF_6]Zn(H_2O)_6$ (1).

Les spectres de Raman d'un monocristal taillé en parallélépipède rectangle, dont deux faces sont orthogonales à l'axe ternaire, ont été étudiés en lumière naturelle, puis polarisée, l'axe ternaire étant placé successivement suivant les trois axes du trièdre d'observation.

A température ordinaire, les spectres obtenus ne nous ont pas permis de classer les vibrations d'après leur type de symétrie de façon certaine, car elles donnent des bandes souvent faibles et floues, dont la largeur peut aller jusqu'à 60 cm^{-1}.

Nous avons répété notre étude vers — 105°C : les bandes se résolvent alors en raies. Pour les vibrations internes de la molécule d'eau auxquelles nous limitons ici notre exposé, nous donnons les fréquences des raies observées, exprimées en cm^{-1}, et le type de symétrie (notation de Placzek) :

$$3456 \pm 1\ (E_g),\quad 3492 \pm 2\ (A_g),\quad 3515\ (A_g),\quad 3519 \pm 3\ (E_g).$$

Les raies ne se classant pas facilement d'après leur type de symétrie, nous avons été amenés à penser que la raie de type A_g et de fréquence 3 492 cm^{-1} avait une polarisation anormale.

La résolution de bandes en raies fines semble continue et progressive sans montrer de variation de fréquence appréciable. En effet, le spectre d'une bande ayant été fait à + 25, — 32, — 60 et — 105° C, pour le même temps de pose et avec la même largeur de fente, on observe que, lorsque la température décroît, la largeur de la bande décroît, des pics ou maxima d'intensité se manifestent de plus en plus, l'intensité globale intégrée sur toute la bande ou raie ne variant pas sensiblement de + 25 à — 105° C. Nous n'avons noté, d'autre part, aucun point de transition.

Si l'on étudie maintenant les oscillations fondamentales de la molécule d'eau, on peut prévoir que chacune de ces oscillations ν_1, ν_2 et ν_3 doit donner naissance, par couplage, à une raie de type A_g et une raie de type E_g actives en diffusion. On doit donc s'attendre à trouver une raie A_g et une raie E_g situées

(1) *Z. f. Krist.*, 72, 1930, p. 490.

vers 1 600 cm^{-1} (ν_2), deux raies A_g et deux raies E_g situées vers 3 500 cm^{-1} (ν_1 et ν_3).

Nous avons trouvé quatre raies, à savoir : le doublet 3 456 (E_g)-3 492 (A_g) que l'on peut attribuer à la vibration symétrique ν_1 et le doublet 3 515 (A_g)-3 519 (E_g) que l'on peut attribuer à la vibration antisymétrique ν_3, puisque cette dernière se trouve avoir, en général, une fréquence plus élevée que la vibration ν_1.

La fréquence ν_2 de déformation n'apparaît pas dans le spectre.

La connaissance de la structure établie par L. Pauling ([1]) au moyen des rayons X devait nous permettre de tenter d'orienter les molécules d'eau.

Nous supposons que ces molécules ont leur bissectrice intérieure Ou dirigée suivant le prolongement des diagonales Ox, Oy, Oz, de l'octaèdre $Zn(H_2O)_6$; mais le plan de la molécule d'eau peut occuper différentes positions autour de l'axe Ou, ce qui nous a conduit à trois hypothèses.

La première impose à la molécule d'eau une position telle qu'un des atomes d'hydrogène est attiré par l'atome de fluor le plus proche : la distance $O - F = 3,42$ Å; l'angle $\widehat{HOH} = 105°43'$ dans ces conditions.

Les deux autres hypothèses supposent que la position de l'eau ne dépend pas des octaèdres environnants.

Dans la deuxième hypothèse, le plan des deux molécules d'eau situées sur la diagonale Ox est le plan $z = 0$ (ou $y = 0$, ce qui constitue une hypothèse équivalente) et les plans des autres molécules s'en déduisent par rotation autour de l'axe ternaire.

Dans la troisième hypothèse, les plans des molécules d'eau contiennent tous l'axe ternaire OZ du cristal. Cela s'accorde avec l'orientation des clivages ([1]).

Supposons que la molécule d'eau garde les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur et soient Ou, la bissectrice intérieure de $\widehat{HOH}$, Ov, la bissectrice extérieure et Ow, l'axe perpendiculaire aux deux précédents.

Les tenseurs des vibrations fondamentales ν_1, ν_2 et ν_3 de la molécule d'eau s'expriment en fonction des coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww} et ε_{uv}; les valeurs de ces coefficients sont obtenues en prenant les valeurs des coefficients a et b du tenseur de polarisabilité dérivé donné par Chapelle et Galy ([2]), appliquées à une molécule d'eau ayant un angle de 105°.

Quand on rapporte ces tenseurs théoriques aux axes du cristal OX, OY, OZ, on peut comparer, pour les différentes hypothèses, les coefficients des tenseurs calculés avec les coefficients expérimentaux.

Le tableau donne les résultats de la troisième hypothèse, la plus compatible avec l'expérience. L'accord n'est pas meilleur, que l'on prenne a et b de même signe ou a et b de signes contraires.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1653.

	ν_1		ν_3	
	A.	E.	A.	E.
Résultats théoriques.....	$\varepsilon_{XX}^2 = 1,06$ $\varepsilon_{ZZ}^2 = 2,75$	$\varepsilon_{XY}^2 = 0,106$ $\varepsilon_{ZX}^2 = 0,008$	$\varepsilon_{XX}^2 = 0,205$ $\varepsilon_{ZZ}^2 = 0,818$	$\varepsilon_{XY}^2 = 0,101$ $\varepsilon_{ZX}^2 = 0,102$
Résultats expérimentaux...	$\varepsilon_{XX}^2 =$ moyen $\varepsilon_{ZZ}^2 =$ faible	$\varepsilon_{XY}^2 \gg \varepsilon_{ZX}^2$ $\varepsilon_{ZX}^2 \simeq 0$	$\varepsilon_{XX}^2 =$ faible ou nulle $\varepsilon_{ZZ}^2 =$ très fort	$\varepsilon_{XY}^2 =$ faible $\varepsilon_{ZX}^2 =$ faible

Nous avons pensé que le plan des molécules d'eau pouvait tourner d'un angle α autour de l'axe Ou, par suite de la perturbation due au fluor le plus proche. Quand on passe de $\alpha = 0$ à $\alpha = 90°$, il semble impossible de trouver une valeur de α pour laquelle théorie et expérience s'accordent parfaitement.

RAYONS COSMIQUES. — *Sur un schéma de théorie de l'origine des rayons cosmiques.* Note de M. **Jean Heidmann**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous donnons le schéma d'une théorie de l'origine des rayons cosmiques selon laquelle ils seraient accélérés par la force électromotrice induite dans et autour de la Galaxie par le Grand Nuage de Magellan. L'énergie de 10^{15} eV peut être atteinte.

1. *Introduction.* — Il y a des indications (1) en faveur d'un champ magnétique s'étendant le long d'un bras spiral de la Galaxie d'une façon moins chaotique qu'il n'a été supposé dans la théorie de Fermi (2), (3); des calculs de Biermann et Schluter (4) semblent indiquer que le champ magnétique galactique est homogène sur des distances d'environ 1 000 années-lumière; et en fait une difficulté cruciale du travail de Morrisson, Olbert et Rossi réside dans la petitesse (~ 1 *a-l*) du libre parcours moyen de collision des rayons cosmiques (R. C.) avec les inhomogénéités magnétiques.

Aussi notre hypothèse fondamentale est de supposer que la Galaxie est, au point de vue magnétique, un (ou plusieurs, par exemple un par bras) faisceau de lignes de force présentant des inhomogénéités à grande échelle, qui en dehors d'elle donnera un champ ressemblant à celui d'un barreau aimanté. Les R. C. peuvent alors traverser de part en part la Galaxie, s'en échapper dans l'espace et y revenir après avoir bouclé une ligne de force. Nous supposons ensuite que les autres galaxies spirales ont aussi des champs magnétiques capables d'atteindre la nôtre, où, grâce à leurs rotations, ils accéléreront les ions par induction, un peu comme dans l'ancienne théorie à étoiles doubles

(1) G. Stranahan, *Ap. J.*, **119**, 1954, p. 465.
(2) E. Fermi, *Phys. Rev.*, **75**, 1949, p. 1169.
(3) Morrisson, Olbert et Rossi, *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 440.
(4) L. Biermann et A. Schluter, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 863.

magnétiques d'Alfvén ([5]). L'avantage de ce schéma est que les R. C. tirent leur énergie directement de l'énergie de rotation des galaxies et n'ont plus à dépendre de la régénération de l'énergie de turbulence et qu'aucun mécanisme d'injection n'est nécessaire. Bien sûr il est hors de doute que le soleil produit aussi des R. C. ([6]) mais cette contribution, avec celle des autres étoiles éventuellement, ne serait qu'une faible fraction ($< 10^{-10}$) de la production totale.

2. *Énergie accessible.* — Comme illustration nous supposons que les champs magnétiques dans les galaxies sont $H_0 \sim 10^{-5}$ gauss ([1]). r_0 étant le rayon d'un barreau cylindrique représentant une galaxie, loin d'elle le champ sera celui d'un dipôle de moment $\mu \sim r_0^3 H_0/2$. Considérons maintenant une galaxie, G. N., à la distance D de nous; la force électromotrice maxima induite dans une boucle de surface S de la Galaxie est : $\varepsilon = 4 S \mu F/PD^3$ pour $\sqrt{S} \ll D$, où P est la période de rotation de G. N. et F un facteur égal à 1 ou 1/2 selon que l'axe de rotation de G. N. est perpendiculaire ou parallèle à la ligne Galaxie-G. N. Pour une grande boucle englobant G. N. la f. é. m. maxima est simplement $\varepsilon_{max} = 2\pi r_0^2 H_0/P$. Il semble très improbable qu'une boucle puisse englober plusieurs galaxies voisines sans se perdre; et même alors le temps de circulation des R. C. serait plus grand que P (*cf.* § 4) et les f. é. m. induites se compenseraient l'une l'autre; aussi est-il suffisant de se restreindre aux spirales voisines : le Grand Nuage de Magellan, M 31, M 33, ... La première formule donne au Grand Nuage (G. N.) le plus grand effet par un facteur 300 (pour G. N. nous avons pris : $r_0 = 1{,}8 \cdot 10^{21}$ cm, $D = 2{,}3 \cdot 10^{23}$ cm, $P = 130$ Ma comme pour M 33, $F = 1/2$). Par exemple pour une boucle de surface πR_G^2, (rayon de la Galaxie $R_G = 4 \cdot 10^{22}$ cm; nous prendrons aussi $r_0 = 1{,}8 \cdot 10^{21}$ cm pour la Galaxie) on obtient $\varepsilon = 0{,}5 \cdot 10^{14}$ V; pour le maximum atteignable on a $\varepsilon_{max} = 0{,}5 \cdot 10^{15}$ V. *Donc les R. C. peuvent être accélérés à près de* 10^{15} eV *et le Grand Nuage de Magellan serait le principal producteur.*

3. *Propagation dans la Galaxie.* — Regardons les lignes de force de la Galaxie comme un faisceau de lignes ondulées plus ou moins parallèles avec des inhomogénéités réparties à une échelle λ. A part une dérivée négligeable les R. C. sont astreints à s'enrouler autour de ces lignes. Quand un R. C. traverse une inhomogénéité il y aura juste un changement d'angle d'inclinaison de l'hélice, que nous supposons être distribué isotropiquement. Le temps nécessaire pour parcourir L est : $T \sim L^2/\lambda c$. Pour $\lambda = 10^{20} - 10^{21}$ cm et $L = 0{,}3 - 1\,10^{23}$ cm, on a $T = 1 - 100$ Ma. Ainsi *le temps nécessaire pour traverser la Galaxie est de l'ordre de grandeur du temps indiqué par les abondances des noyaux primaires* (50 Ma pour H, 4 Ma pour Fe). Les R. C. peuvent

---

([5]) H. Alfvén, *Zeit. f. Phys.*, 107, 1937, p. 579.
([6]) Firor, Simpson et Treiman, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1015.

donc faire un tour complet, mais la contribution de particules faisant plusieurs tours peut être négligée (*cf.* § 4).

Examinons l'*anisotropie*; deux facteurs entrent en jeu : la distribution des angles des hélices, que nous avons raisonnablement supposée isotrope, le gradient de la densité ρ des R. C., car ρ sera plus grand au point d'entrée (noter qu'un gradient pour ρ n'implique pas un gradient pour la densité de charges). La *longueur de diffusion* pour les protons est $\Lambda \sim 10^{23}$ cm; alors $\text{grad}\,\rho \sim \rho/\Lambda$ et le facteur d'anisotropie est $\lambda\,\text{grad}\,\rho/2\pi\rho \sim 0,5\text{-}1,5\,^{\circ\circ}/_{0}$, le maximum, ou minimum, devant se trouver dans la direction de Orio-Monoceros. Ainsi *l'anisotropie est suffisamment faible pour satisfaire les limites expérimentales*. Pour les noyaux lourds Λ est plus petit, aussi l'anisotropie devrait être plus grande.

4. *Propagation en dehors de la galaxie.* — Le point principal est de voir si un R. C., une fois qu'il a quitté la galaxie, peut y pénétrer à nouveau malgré le rétrécissement des tubes de force qui se présente lorsqu'il se rapproche d'elle. Bien sûr s'il ne rencontre pas d'inhomogénéité de champ à l'extérieur il pénétrera à nouveau.

Dans un cas particulier calculé, il faudrait que l'espace extragalactique soit rempli, par exemple, par des dipôles de valeur 10^{33} gauss.cm^3 espacés l'un de l'autre d'une fraction d'année-lumière seulement. Aussi pensons-nous que les R. C. peuvent pénétrer à nouveau dans la Galaxie.

Le défaut d'albédo de la Galaxie est petit, étant $4\lambda/3\Lambda \sim 0,3 - 1\,\%$. Ce qui veut dire qu'il faudrait en moyenne un temps $T + 100\,X/(1/2c)$ à un R. C. pour boucler une boucle de périmètre X ; ainsi pour $X \sim \pi D$, c'est-à-dire une boucle atteignant le Grand Nuage, il lui faudrait environ 150 Ma, ce qui est une raison pour exclure les boucles plus grandes (*cf.* § 2). Notons qu'il serait désirable d'étudier de près l'établissement initial du courant de R. C.

RAYONS COSMIQUES. — *Estimations de l'angle de diffusion, de l'augmentation d'intensité aux grandes latitudes et des nombres relatifs des nucléons secondaires lents dans l'atmosphère.* Note de MM. **Tsai-Chü** et **Max Morand**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'angle moyen de diffusion par collision entre primaire et secondaire est d'environ $4°,4$. Il pourrait y avoir une augmentation d'intensité secondaire de 6,5 % aux latitudes supérieures à $46°\,10'$. Le nombre relatif des nucléons secondaires restant après une grande épaisseur d'air croît avec l'énergie du primaire.

1. L'observation des nucléons lents ([1]) au voisinage de l'équateur a indiqué une grande valeur de dissymétrie E-W pour l'angle α compris

(1) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211; 237, 1953, p. 1517.

entre 30 et 45° (α moyen 37,5). Pour α plus petit autour de la verticale, la dissymétrie est diminuée par l'échange des particules secondaires diffusées des deux côtés, de même que, pour α plus grand que 45°, elle est diminuée soit par l'absorption des primaires, soit par la diffusion et la production locale des particules secondaires. L'estimation ([2]) de la dissymétrie, sans tenir compte de la diffusion, a donné une valeur beaucoup plus grande que celle observée, parce que les particules donnant cette dissymétrie peuvent provenir de primaires ayant un α plus petit que 37°,5. Supposant que la dissymétrie soit produite par les primaires arrivant d'une direction moyenne faisant un α avec la verticale, on a trouvé, au moyen de relations connues ([2]), que les primaires, faisant 18°,5 avec la verticale à Costermansville et 22°,5 à Tamanrasset, donnent la même valeur de dissymétrie que celle observée pour α égal à 37°,5. L'angle moyen de diffusion entre primaire et secondaire est de l'ordre de 19° en traversant une épaisseur équivalente à 9,03 m (8,555/cos 18°,5) d'eau à Costermansville et de 15° en traversant 9,53 m (8,805/cos 22°,5) d'eau à Tamanrasset. Pour un parcours d'interaction de 60 g.cm^{-2} d'air, les angles moyens de diffusion par collision sont $19^\circ\sqrt{60}/\sqrt{903} = 4^\circ{,}9$ et $15^\circ\sqrt{60}/\sqrt{953} = 3^\circ{,}9$ respectivement; la valeur moyenne, 4°,4, est comparable à 6°,5 ([3]), déduite de la répartition angulaire.

2. D'après l'étude de l'effet de latitude sur les neutrons ([4]), les noyaux lourds primaires ayant une énergie égale ou inférieure à 0,83 BeV par nucléon ne peuvent donner aucun secondaire en basse altitude. Ce résultat n'est pas dû au champ magnétique, mais plutôt à l'absorption de l'atmosphère ou plus probablement à l'absence ([5]) des primaires ayant cette énergie; l'effet de latitude des nucléons secondaires produits par les noyaux lourds atteint la saturation à 46°48′ ([6]), mais il peut y avoir encore une augmentation de l'intensité secondaire due aux protons primaires. Pour les protons primaires, la latitude correspondant à une énergie de coupure verticale de 0,83 BeV est à 52°24′, où nous obtenons, par les calculs ([6]), l'intensité primaire de 0,229 cm^{-2}.s^{-1}.stérad^{-1} et l'intensité secondaire de 2,64.10^{-4}; le nombre de secondaires par primaire diminue alors jusqu'à 0,1 % aux grandes latitudes. Les nucléons secondaires, s'ils provenaient uniquement du ralentissement des primaires, devraient augmenter aux grandes latitudes. L'augmentation des secondaires au palier par rapport

---

([2]) Tsai-Chü et Max Morand, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1083.

([3]) Miller, Henderson, Potter, Sandstrom, Garrison, Davis et Charbonnier, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 687.

([4]) J. C. Simpson et W. C. Fagot, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1068.

([5]) J. C. Simpson, W. Fonger et B. S. Treiman, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 934.

([6]) Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 300.

au Mont Ventoux (46°10′ latitude, intensité 2,48 ± 0,08) serait donc (2,64 — 2,48)/2,48 = 6,45 %. Il est à remarquer que ce résultat dépend de la conclusion déduite de l'effet sur les neutrons et constitue probablement une limite supérieure.

3. L'intensité verticale des nucléons secondaires à 1600 m, produits par unité de flux des protons primaires monocinétiques, peut être calculée ([6]) à l'aide de la fonction S(E) (rendement spécifique); elle croît de $1{,}43.10^{-4}$ cm^{-2}.s^{-1}.stérad^{-1} pour les protons primaires de 1 BeV jusqu'à $17{,}7.10^{-4}$ pour les protons de 15 BeV (tableau). Le palier de l'effet de latitude pour les mésons μ provient d'un seuil d'énergie minimum pour que les mésons produits puissent descendre jusqu'à la basse altitude considérée; mais le palier pour les nucléons secondaires provient de l'absence à l'arrivée des primaires de faible énergie. L'intensité des nucléons secondaires, atténuée beaucoup plus rapidement que celle des mésons μ, maintient une variation proportionnelle à l'énergie du primaire, même après une couche d'air assez épaisse et pour un primaire de très faible énergie.

E primaire (BeV)	1	2,5	5	7,5	10,0	12,5	15
Intensité secondaire . 10^4S(E). 10^4 cm^{-2}.s^{-1}.stérad^{-1}	1,43	4,22	7,81	10,73	13,29	15,60	17,71
n nombre relatif	1	3,0	5,5	7,5	9,3	10,9	12,4

Le nombre relatif de secondaires est en proportion de l'énergie du primaire, mais l'augmentation devient plus petite pour les grandes énergies. Le libre parcours moyen d'absorption des neutrons en basse altitude est indépendant ([4]) de la latitude et de l'altitude; il est probable que les protons secondaires possèdent la même propriété et que les nombres relatifs seraient encore valables pour d'autres altitudes.

RAYONS COSMIQUES. — *Étude, au moyen de l'émulsion sensible, du libre parcours moyen d'absorption de la composante nucléaire du rayonnement cosmique.* Note de M[lle] **Yvette Avignon** et M[me] **Simone Desprez-Rebaud**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le libre parcours moyen d'absorption des protons d'énergie inférieure à 190 MeV, entre 1920 et 160 m d'altitude, a été trouvé égal à (123 ± 5) g/cm² d'air.

L'absorption dans l'atmosphère de la composante cosmique responsable des étoiles dans les émulsions sensibles a déjà été étudiée ([1]). Plus récemment

---

([1]) M. Jannot et P. Alleno, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 102; M. Morand, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 851.

cette étude a été faite pour les neutrons ([2]), au moyen de compteurs, et pour les protons ([3]) par la méthode de la chambre de Wilson. Pour faire la même étude à de plus faibles énergies, en utilisant l'émulsion sensible, nous avons exposé des plaques photographiques Ilford G_5 à 1920 et 160 m au-dessus du niveau de la mer. Les deux expositions ont été réalisées dans des conditions identiques du point de vue orientation, matériel de support, etc. Ces plaques ont été observées au voisinage de la surface de gélatine touchant le verre, en pointant les particules dont les traces ont plus de 50 grains par 140 μ, ce qui correspond à une énergie de 190 MeV environ pour les protons. Nous n'avons considéré dans nos calculs que les traces dont l'angle β, angle de la trace avec sa projection sur le plan de la plaque, est inférieur à 50°, ce qui élimine les traces trop inclinées.

La densité de traces, pour une même surface et par jour, est de $0,319 \pm 0,014$ à 160 m et de $1,359 \pm 0,033$ à 1920 m. La répartition en fonction de α ([4]), angle entre la verticale et la projection d'une trace sur le plan de la plaque, est la même à ces deux altitudes. Nous avons donc la même répartition de l'intensité angulaire et, par conséquent, le rapport des intensités verticales est égal au rapport de la densité de traces.

Le libre parcours moyen d'absorption L est donné par la formule

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{\Delta h}{L}}.$$

N/N_0 est le rapport de la densité de traces à 1920 et 160 m. Δh est la différence de pression atmosphérique à ces deux altitudes.

Nous avons calculé les pressions moyennes exactement pendant toute la période d'exposition : 990 mbars à 160 m et 812,5 mbars à 1920 m. D'où le libre parcours moyen d'absorption $L = (126,2 \pm 5,1)$ g/cm² d'air.

Parmi les traces considérées un faible pourcentage seulement est dû aux mésons μ. Pour un dépouillement en surface, comme c'est le cas, les traces de particules sont en général assez courtes et il est difficile de distinguer les mésons des nucléons, mais il y a beaucoup plus de nucléons que de mésons μ. [Ces mésons ont une répartition plus concentrée autour de la verticale, c'est pourquoi la probabilité de les observer est plus faible ([5]).] 3 % environ des traces observées à 1920 m sont dues à des mésons. La correction sur la densité est d'environ 0,040, nous obtenons alors $1,318 \pm 0,033$. A 160 m la correction pour éliminer les mésons doit être environ la moitié de la correction faite à 1920 m ([6]), ce qui donne $0,299 \pm 0,014$.

([2]) J. A. SIMPSON, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1068.

([3]) A. Z. ROSEN, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 211.

([4]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1639.

([5]) TSAI-CHÜ et M. MORAND, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2211.

([6]) B. ROSSI, *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1958, p. 537.

Le libre parcours moyen d'absorption, pour les nucléons lents seulement, devient

$$L = (123,2 \pm 5,1) \text{ gs/cm}^2 \text{ d'air.}$$

Il est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées précédemment ([1]), ([2]), ([3]). Il est intéressant de remarquer que le libre parcours moyen est pratiquement le même pour les protons, les neutrons et les étoiles qui constituent, en effet, les différentes composantes des cascades nucléaires.

POLAROGRAPHIE. — *Étude polarographique des halogénures du type allylique. II. Bromures d'allyle α et β substitués.* Note de Mme **Micheline Kleine-Peter**, présentée par M. Paul Pascal.

La substitution, dans le bromure d'allyle, d'halogènes ou de CH_3, soit en α soit en β, modifie peu le polarogramme. La réduction est facilitée, surtout en α, dans l'ordre $Br > Cl > CH_3$. Pour $CH\,Br = CH - CH_2\,Br$, l'intensité de la préonde est fortement augmentée.

L'étude systématique du comportement polarographique des bromures d'allyle et de méthallyle a fait l'objet d'une précédente Note ([1]). Nous avons poursuivi cette étude par celle des dérivés α et β substitués du bromure d'allyle; les substituants sont CH_3, Br, Cl.

Comme pour le bromure d'allyle, les mesures ont été effectuées en milieu tamponné eau-dioxanne 50 % en volume, avec comme suppresseur de maximum la gélatine ou la méthylcellulose, accessoirement le rouge de méthyle. Les valeurs de $E_{1/2}$, potentiel de demi-onde, et de I_L, intensité limite, utilisées pour les comparaisons des différents corps entre eux, se rapportent à une même concentration et à un même pH les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée et exprimés en valeurs absolues, les intensités limites sont exprimées en microampères par millimolécule.

Les polarogrammes de ces différents corps présentent tous le même aspect caractéristique : on observe une onde principale, normale, précédée d'une préonde nettement différente de l'onde principale. Nous étudierons séparément ces deux ondes.

1. *Onde principale.* — Comme dans le bromure d'allyle, l'onde principale présente pour tous les dérivés les caractères d'une onde de diffusion. Pour les dérivés β substitués, l'intensité limite est majorée, par rapport à celle du bromure d'allyle, de 15 % pour le bromure de crotyle, et de 30 % pour le dérivé β chloré. Quand on augmente la proportion d'eau dans le dioxanne, I_L diminue; il semble donc que le milieu intervienne autrement que par sa viscosité. Dans la mesure du possible, nous avons également étudié la variation

([1]) Kirrmann et Peter, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 804.

de la hauteur de l'onde polarographique en fonction de pH du milieu; I_L augmente légèrement avec le pH, sauf pour les dérivés α et β méthylés.

Caractéristiques de l'onde principale en fonction des substituants.

	pH.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Br$...	4,85	1,15	3,00
	6,0	1,18	2,90
	9,3	1,27	3,34
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}Br$....	6,8	1,16	2,93
	9,3	1,18	2,91
$CH_2{=}C(Cl){-}CH_2{-}Br$....	4,7	0,88	3,06
	6,85	0,93	3,05
	9,4	0,91	3,28
$CH_2{=}C(Br){-}CH_2{-}Br$....	–	< 0,600	–
$CH(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}Br$...	4,9	1,10	3,66
	6,95	1,20	3,79
	8,35	1,26	3,66
$CH(Cl){=}CH{-}CH_2{-}Br$...	2,45	0,95	3,60
	6,7	1,135	4,11
	9,4	1,16	4,05
$CH(Br){=}CH{-}CH_2{-}Br$...	3,5	0,93	2,44
	6,0	1,01	2,93
	7,0	1,07	3,53

Comme nous l'avons signalé dans la précédente Note, le potentiel de demi-onde du bromure d'allyle est de 1,18 V à pH 6,00. Une substitution en α ou en β dans la molécule rend la réduction plus facile, cette facilité de réduction est plus grande pour un dérivé α substitué que pour un dérivé β substitué. La nature du substituant intervient également. Ainsi un groupe CH_3 en α ou en β modifie peu le potentiel de demi-onde, par contre un halogène en α ou en β rend la réduction plus facile; l'influence du Br est plus grande que celle du Cl. Pour le bromure d'allyle α bromé, on ne peut donner une valeur exacte de $E_{1/2}$, car l'onde présente un maximum que l'on n'a pas réussi à éliminer, mais on peut localiser l'onde; en effet, le palier est atteint pour 0,6 V, donc $E_{1/2} < 0,6$ V. Pour tous les corps examinés, le potentiel de demi-onde augmente avec le pH, cette variation est irrégulière pour les dérivés α substitués; pour les β substitués il existe une analogie marquée dans les courbes : $E_{1/2} = f(\text{pH})$.

2. *Préonde.*—La préonde signalée pour le bromure d'allyle se retrouve pour les autres bromures allyliques. Son caractère cinétique se confirme dans tous les cas. Les valeurs de l'intensité limite varient d'un exemple à l'autre, mais elles restent toujours inférieures ou égales à 1 μA/mmol, ce qui correspond à un nombre de Faradays inférieur à un. La valeur absolue du potentiel de demi-onde de ces préondes est toujours inférieure à 0,2 V. Les courbes de variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH du milieu sont toutes identiques : elles passent par un minimum au voisinage de la neutralité pour atteindre une valeur constante aux pH < 5 et > 9. La courbe des dérivés α et β méthylés est remarquablement superposable à celle du bromure d'allyle; pour le dérivé β

chloré la courbe se place au-dessus de celle du bromure d'allyle, tandis que pour le dérivé α chloré elle est au-dessous.

Le dérivé β bromé présente deux ondes de hauteur équivalente, la deuxième onde se comporte comme une onde de diffusion, nous l'avons assimilée à une onde principale pour laquelle $n = 2$ Faradays. La première onde présente les caractéristiques de la préonde mais la valeur de $E_{1/2} = 0,59$ V et de $I_L = 2,46$ μA mmol est plus élevée que celle de tous les autres corps étudiés.

3. *L'hydrolyse.* — Pour tous les corps étudiés nous avons effectué des mesures en fonction du temps, nous avons constaté que pour le bromure d'allyle l'hydrolyse n'est sensible qu'à $pH \geq 9,3$. Par contre, le bromure de crotyle s'hydrolyse déjà en milieu acide; les dérivés α chlorés et α méthylés ne subissent pas de décomposition en milieu basique; les dérivés β substitués se décomposent plus rapidement lorsque le pourcentage en dioxanne diminue.

4. *Conclusion.* — Tous les dérivés du bromure d'allyle se comportent de la même façon à l'électrode à la goutte de mercure. On observe une grande analogie en ce qui concerne l'onde principale et la préonde. Seule la préonde du bromure d'allyle β bromé se distingue des autres ondes. La facilité de réduction mesurée par le potentiel de demi-onde est plus grand pour les dérivés α substitués que pour les dérivés β substitués, par contre l'hydrolyse est facilitée par une substitution en β; la facilité de réduction varie donc en sens inverse de la facilité d'hydrolyse ([2]), c'est-à-dire de la facilité de double échange.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sursaturation des lacunes pendant la diffusion dans les laitons.* Note (*) de M. **André Accary**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présente Note concerne la détermination de la sursaturation des lacunes au cours de la diffusion dans les laitons. Cette détermination a été envisagée par F. Seitz ([1]) et R. W. Balluffi ([2]) et, récemment, elle a fait l'objet d'une étude de J. Blin ([3]), celui-ci utilisant une méthode de rayons X. Notre travail est fondé sur l'étude de la cinétique de formation des porosités microscopiques apparaissant dans la zone de diffusion.

Nous avons provoqué la diffusion par évaporation du zinc sous vide à 780° C, à partir d'éprouvettes de laitons 70/30. Nous avons alors observé les cavités appa-

---

([2]) Kirrmann, Pourrat, Schmitz et Saïto, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 502.

(*) Séance du 17 janvier 1955.

([1]) *Acta Metallurgica*, 1, (3), 1953, p. 355.

([2]) *Acta Metallurgica*, 2, (2), 1954, p. 195.

([3]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1293.

raissant à la surface du métal; ces cavités sont pseudo-sphériques. Certaines présentent un aspect polyédrique assez accusé (*fig.* 1) et en rapport avec l'orientation cristalline du métal comme cela a déjà été signalé (4). Cependant, la symétrie de ces cavité étant très élevée, nous les avons assimilées à des sphères.

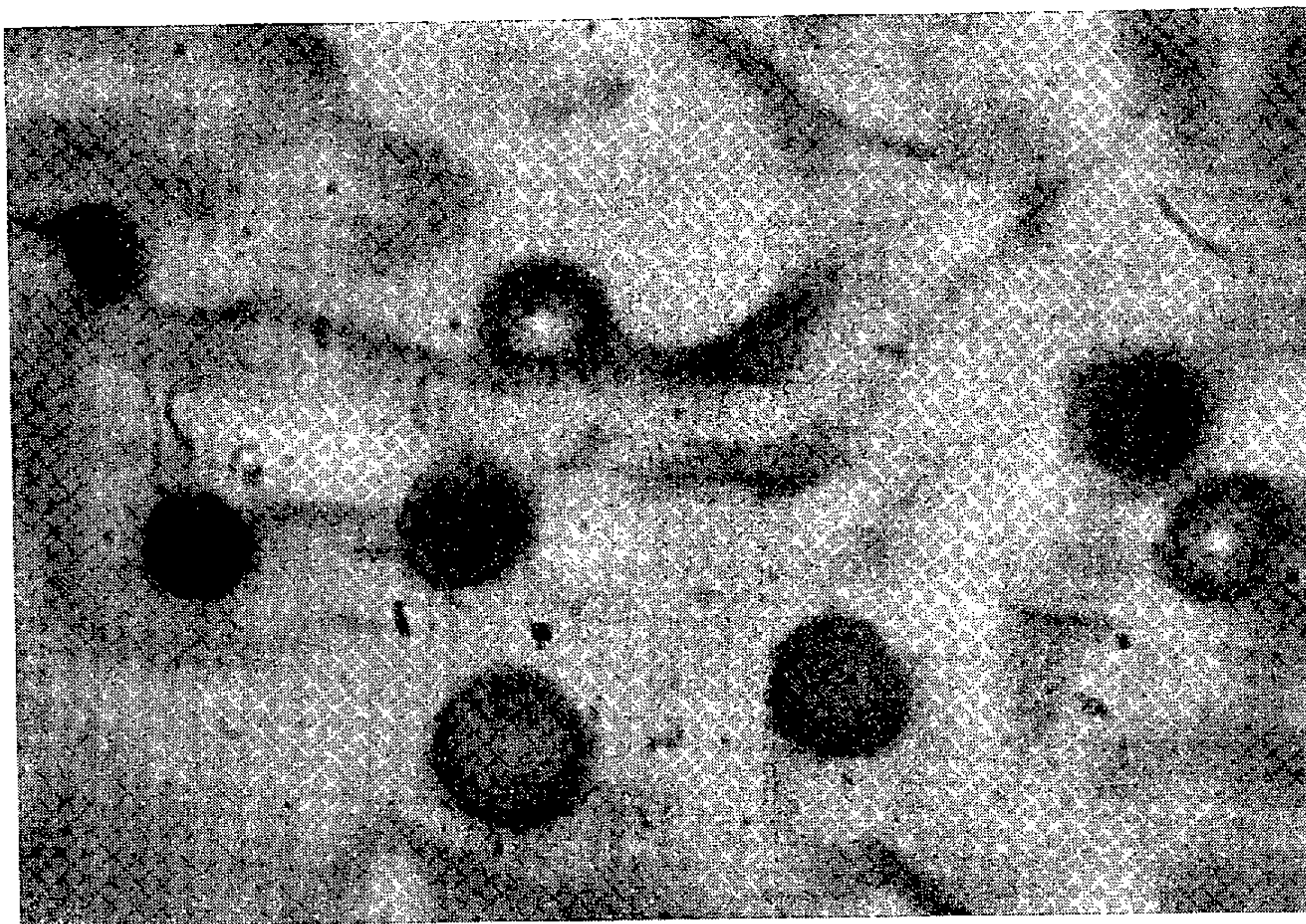


Fig. 1 : Porosités observées à la surface des éprouvettes. G = 2000.

La surface des échantillons coupe ces cavités suivant des cercles dont nous avons mesuré les diamètres. Nous avons alors tracé la courbe représentant la proportion des cercles des différents diamètres en fonction de ces diamètres. Les résultats que nous avons obtenus pour 1/4 h, 1 h et 2 h 1/4 d'évaporation sont indiqués par les courbes de la figure 2. On voit que, pour chaque température, les diamètres trouvés se répartissent autour d'une valeur la plus fréquente correspondant au diamètre de la section d'une cavité par un plan diamétral; c'est cette valeur que nous avons adoptée pour diamètre des cavités.

Nous avons alors tracé la courbe représentant le diamètre de ces cavités en fonction de la racine carrée de la durée de diffusion (*fig* .3). On voit que, aux erreurs d'expérience près, cette courbe est une droite. Ceci prouve que la formation des cavités est bien due à une diffusion, la loi de croissance parabolique étant caractéristique d'un processus de diffusion.

Ce résultat nous a alors permis d'évaluer la sursaturation des lacunes dans la zone de diffusion. En effet, si l'on admet que la diffusion se produit par

(4) BUCKLE et BLIN, *J. Inst. Metals*, 1952, p. 385.

échanges successifs entre les atomes et les lacunes, la probabilité de déplacement d'un atome est la même que celle d'une lacune. Il en résulte que les coefficients D de diffusion des atomes et des lacunes doivent être les mêmes. Considérons les

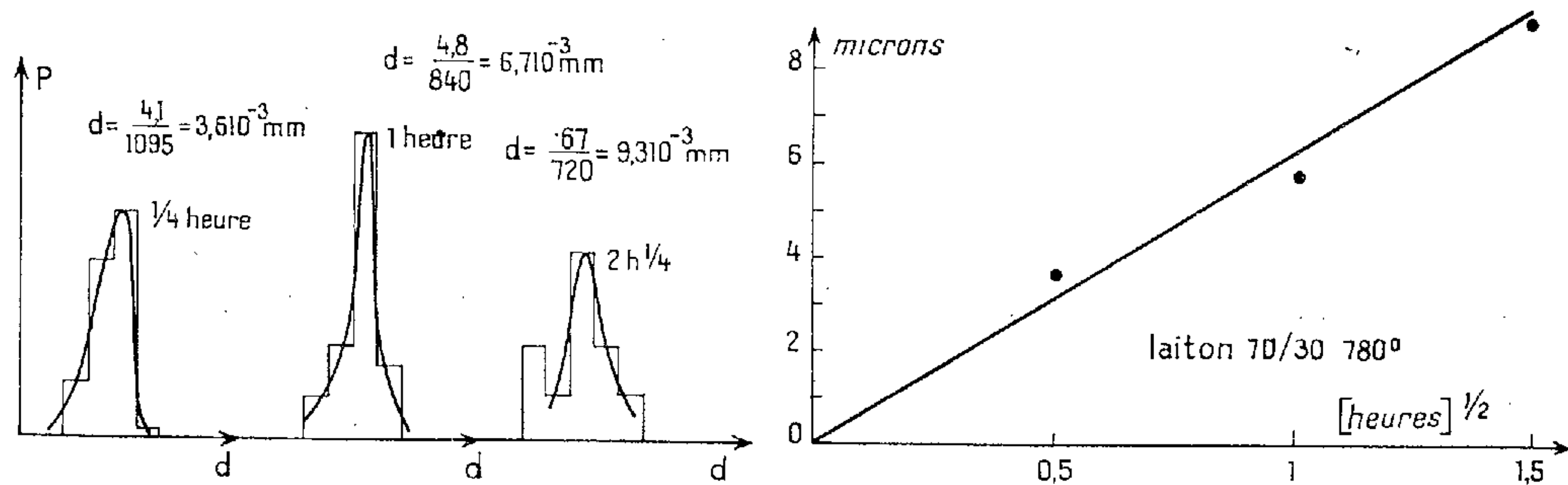


Fig. 2 : Répartition des diamètres *d* des sections des cavités par la surface des échantillons en fonction de leur pourcentage P.

Fig. 3 : Diamètre des porosités superficielles en fonction de la racine carrée de la durée d'évaporation.

lacunes comme un élément qui, dissous dans le métal, précipite pour donner une nouvelle phase constituant les porosités et soient :

n_∞, la concentration des lacunes dans le métal ;
n_1, la concentration des lacunes dans le métal à l'équilibre avec les porosités ;
n_0, la concentration des lacunes à l'intérieur des porosités.

On peut alors ([5]), en fonction du rayon R des porosités évaluer $(n_\infty - n_1)/(n_0 - n_\infty)$ à l'aide de la relation

$$1,6\left(\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_\infty}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\,\mathrm{RSC}_0}{p\pi^{\frac{1}{2}}},$$

p, poids de zinc évaporé ;
S, surface d'évaporation ;
C_0, concentration initiale en zinc.

Il faut noter que la relation précédente ne tient pas compte des variations de D en fonction de la concentration. Les résultats obtenus ne constitueront donc qu'un ordre de grandeur.

Nous avons trouvé

$$\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_\infty} = 2,5 \cdot 10^{-3}.$$

Si l'on évalue les concentrations en lacunes par nœud réticulaire, on a $n_0 = 1$ et comme n_∞ est très petit vis-à-vis de 1 :

$$\frac{n_\infty - n_1}{n_0 - n_\infty} \approx n_\infty - n_1.$$

([5]) C. Zener, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 951.

Finalement

$$n_2 - n_1 \approx \frac{2}{1000}.$$

La sursaturation des lacunes dans la zone de diffusion serait donc de l'ordre de deux lacunes pour mille atomes à 780° C.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relation entre les diagrammes de diffraction des rayons* X *et l'aspect micrographique d'un cristal d'aluminium polygonisé.* Note de M. **Christian de Beaulieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les cristaux de recristallisation secondaire de l'aluminium pur se polygonisent par recuit suffisamment prolongé. La désorientation relative des blocs qui constituent le cristal peut présenter différentes apparences suivant les plans cristallographiques étudiés.

Au cours de nos expériences sur la polygonisation de l'aluminium ([1]), nous avons obtenu des éprouvettes qui présentaient simultanément des cristaux polygonisés et des cristaux non polygonisés. Nous avons examiné ces éprouvettes par micrographie, au moyen de la technique des figures de corrosion, et par les rayons X, au moyen de la méthode de focalisation à grande distance de A. Guinier et J. Tennevin ([2]).

L'éprouvette étudiée ici a été préparée à partir d'un lingotin d'aluminium très pur, 99,998 %, laminé d'environ 90 %; l'éprouvette est ensuite recuite suffisamment longtemps à 630° C afin d'obtenir des gros cristaux de recristallisation secondaire. L'un de ces cristaux dont la face cristalline constituant la surface de l'éprouvette est voisine de (001) montre des alignements de figures de corrosion de direction proche de [100] (*fig.* 1) et semblables à ceux obtenus par Cahn sur des fils de zinc monocristallins courbés volontairement ([3]).

Nous avons alors sélectionné trois familles de plans cristallographiques sensiblement perpendiculaires au plan de l'éprouvette et nous les avons étudiées aux rayons X. La première de ces familles dont la direction de la trace est normale aux alignements donne une seule raie. La largeur de cette raie correspond à une désorientation des plans étudiés égale à 3′30″ (*fig.* 2*a*). La deuxième famille dont la direction de la trace est parallèle aux alignements donne de nombreuses stries bien séparées, sans fond continu (*fig.* 2*b*); la désorientation totale correspondant à ces stries est d'environ 2°. Pour une telle déformation provoquée par une courbure

---

([1]) C. de Beaulieu, J. Talbot et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 270.

([2]) *Acta Cryst.*, **2**, 1949, p. 133.

([3]) R. W. Cahn, *J. Inst. Metals*, **121**, octobre 1949.

géométrique du cristal le calcul donne une valeur du rayon de courbure égale à 12 cm. Or notre éprouvette est parfaitement plane, donc on mesure

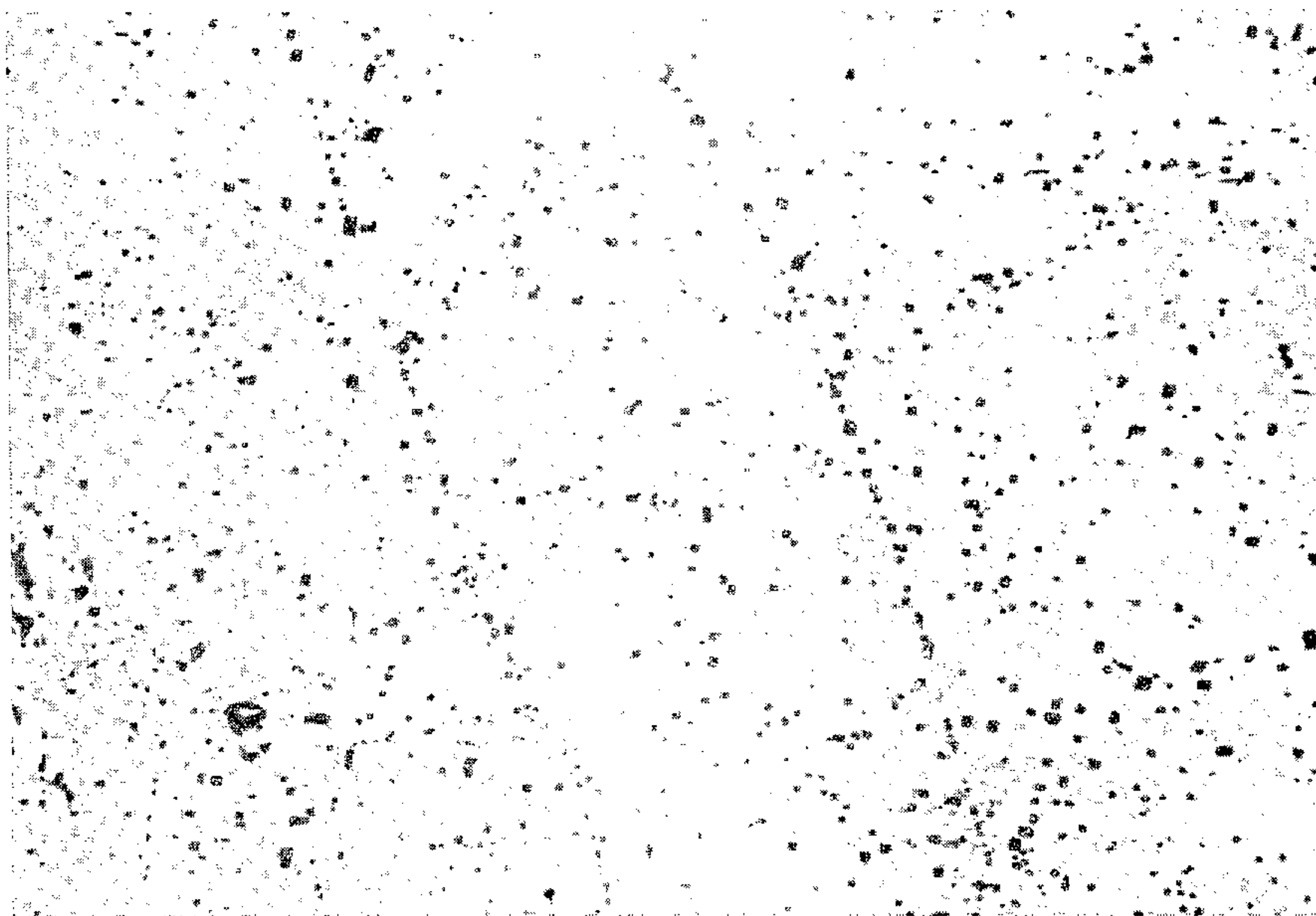


Fig. 1. — Cristal d'orientation voisine de (001). Alignement des figures de corrosion suivant une direction [$\bar{1}$00].

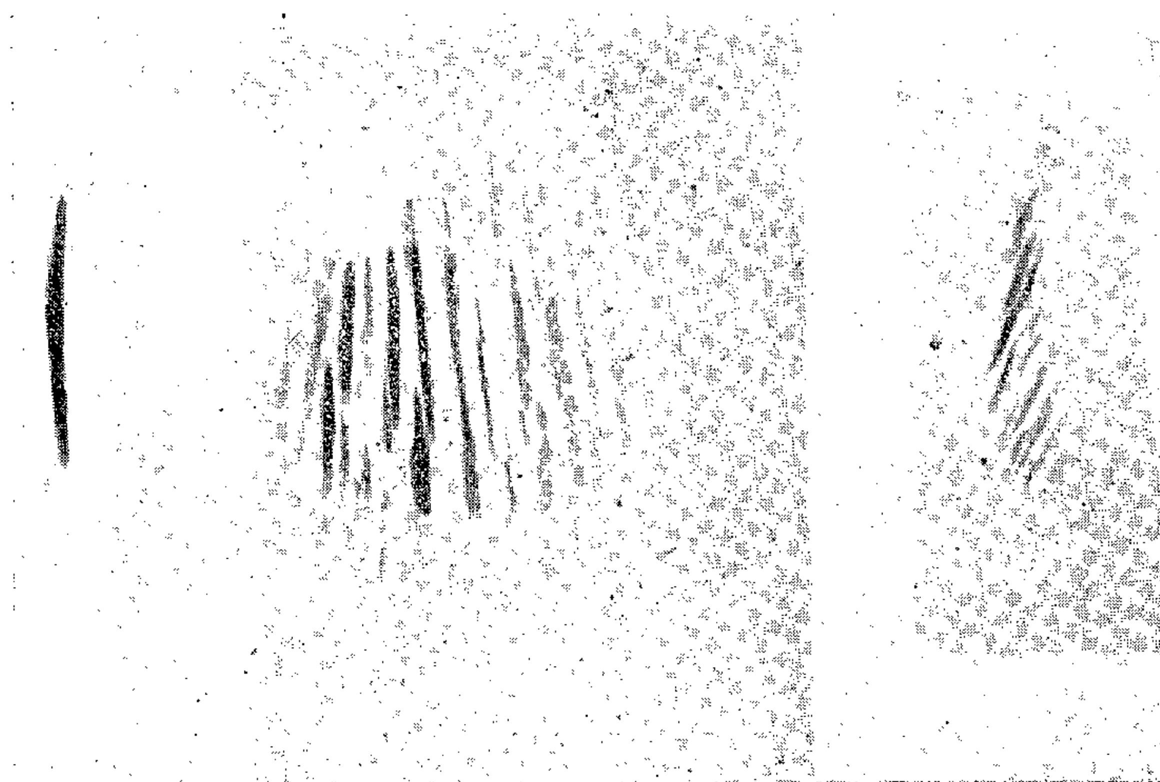


Fig. 2. — Taches de Laüe obtenues par focalisation à grande distance, correspondant à trois familles de plans du cristal précédent.

une désorientation effective du réseau cristallin. Chaque strie correspond elle-même à la focalisation par un sous-grain imparfait dans lequel les plans cristallographiques ont une désorientation de quelques minutes

d'angle. La troisième famille enfin, dont la direction de la trace est intermédiaire, donne le diagramme de la figure 2c.

Nous avons étudié de la même manière un cristal adjacent au précédent, d'orientation très différente (voisine de (130) [31$\bar{2}$]), et qui ne montre pas de polygonisation par micrographie. Deux familles de plans orthogonales ont donné des taches floues et larges sans aucune apparence de striation. La désorientation pour ces taches est d'environ 1°10′. Ce résultat est à rapprocher de ceux de Burgers qui avait déjà étudié la polygonisation de monocristaux d'aluminium d'orientation déterminée déformés et recuits longuement ([4]); il avait montré une grande différence d'aptitude à la polygonisation suivant l'orientation des plans cristallographiques par rapport à la direction de la déformation.

Cependant il faut souligner que dans nos expériences la sous-structure observée n'a pas été produite par écrouissage du cristal étudié. Dans une expérience complémentaire nous avons constaté qu'une plaquette d'aluminium de pureté 99,97 %, obtenue par laminage de 90 % et recristallisée par recuit de 10 jours à 630° C, montre des cristaux de recristallisation secondaire tous polygonisés.

On peut admettre que la polygonisation des cristaux de recristallisation secondaire est produite par le relâchement des tensions résiduelles sous l'effet d'un recuit prolongé à température élevée.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination par diffraction électronique de la constitution des films d'oxydes formés à la surface du fer.* Note (*) de MM. **Jean Moreau** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Albert Portevin.

La constitution des films d'oxyde présentant des teintes d'interférences et formés à la surface du fer dans l'air, de 250° C à 700° C, est similaire à celle des couches épaisses préparées dans des conditions d'oxydation plus poussée. De plus, l'oxyde $Fe_2O_3\alpha$ tend à s'orienter avec l'axe ternaire du rhomboèdre perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

On sait que l'oxydation sèche des surfaces métalliques donne naissance dans certaines conditions à des films d'oxydes présentant des teintes d'interférences. Différents auteurs ont tenté de déterminer la constitution de ces films au moyen de la diffraction électronique, [H. R. Nelson ([1]), P. D. Dankov et N. A. Shishakov ([2]), R. Jackson et A. C. Quarrell ([3]), E. A. Gulbransen ([4])]

([4]) W. G. Burgers, Y. H. Liu et T. J. Tiedema, *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch* (B), 54, (5), 1951, p. 459-463.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 606.

([2]) *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.* (classe de Sc. Chim.), 1938, p. 1225.

et de la méthode électrométrique [Evans et ses collaborateurs ([5])]. L'accord s'établit généralement sur la présence de $Fe_2O_3\alpha$ (rhomboédrique) dans ces films, mais des divergences nombreuses apparaissent en ce qui concerne la présence des autres oxydes : $Fe_2O_3\gamma$, Fe_3O_4 et FeO, en fonction de la température et de l'état de surface. Nous avons donc été conduits à reprendre cette étude au moyen de la diffraction électronique à la fois par transmission et par réflexion.

Nos essais ont été effectués sur différentes qualités de fer : Armco purifié par traitement dans l'hydrogène, fer dénommé « Puron » par la Westinghouse, fer pur de l'I. R. S. I. D. Les échantillons, sous forme de plaquettes de quelques centimètres carrés de surface sont tout d'abord polis électrolytiquement dans le bain acétoperchlorique de Jacquet puis chauffés dans un courant d'hydrogène pur pendant plusieurs heures à 850° C. Les échantillons ainsi préparés sont oxydés dans l'air à des températures comprises entre 250° et 700° C pendant des durées variant de 30 s à 30 mn. Après oxydation, l'échantillon est aussitôt examiné par réflexion au moyen d'un diffracteur. La pellicule d'oxyde est ensuite décollée électrolytiquement dans le bain Jacquet, recueillie sur grille et examinée par transmission. Nous avons vérifié que les oxydes ne subissent aucune transformation dans ce bain.

Les diagrammes obtenus par réflexion révèlent, quelle que soit la température d'oxydation, la présence de $Fe_2O_3\alpha$ et en outre dans certains cas quelques anneaux de diffraction supplémentaires appartenant à Fe_3O_4. Il est normal d'admettre que $Fe_2O_3\alpha$ se trouve localisé dans la partie externe du film.

Par transmission on note au-dessus de 600° la coexistence des trois oxydes : $Fe_2O_3\alpha$, Fe_3O_4 et FeO. En aucun cas nous n'avons observé l'oxyde FeO hexagonal signalé par Jackson et Quarrell ([3]); la structure spinelle, qui témoigne de la présence de Fe_3O_4 ne saurait être attribuée à $Fe_2O_3\gamma$ instable à ces températures.

Entre 250 et 550° on note la coexistence de deux phases, l'une rhomboédrique correspondant à $Fe_2O_3\alpha$, l'autre de structure spinelle qui pourrait être attribuée, soit à Fe_3O_4, soit à $Fe_2O_3\gamma$. La similitude des structures de ces derniers oxydes rend leur discrimination délicate, toutefois la présence constante de certaines raies supplémentaires attribuées ([6]) à $Fe_2O_3\gamma$ dans les diagrammes électroniques des films obtenus à 250°, tend à prouver que l'oxyde γ

([3]) *Iron and Steel Inst. Special Report*, n° 24, 1939, p. 65; *Proc. Phys. Soc.*, 51, 1939, p. 237.

([4]) *J. appl. Phys.*, 16, 1945, p. 718; R. T. Phelps, E. A. Gulbransen et J. W. Hickman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 391.

([5]) H. A. Miley, *Carnegie Scol. Mem.*, 25, 1936, p. 197; *J. Iron Steel Inst.*, n° 10, 1937, p. 1-16; D. E. Davies, U. R. Evans et J. N. Agar, *Proc. Roy. Soc.*, A 225, 1954, p. 443-462.

([6]) G. Collongues, *Thèse*, Paris, 1954.

coexiste avec l'oxyde α à cette température. Ceci confirme les observations antérieures de Mme A. Michel, J. Bénard et G. Chaudron ([7]), concernant la présence de $Fe_2O_3\gamma$ dans les films formés aux basses températures. Si l'on opère par contre au-dessus de 300°, les raies supplémentaires disparaissent et la présence de Fe_3O_4 au-dessous de $Fe_2O_3\alpha$ apparaît de façon indiscutable.

Il résulte de cet ensemble d'observations que la constitution des films d'oxydes de fer, à teintes d'interférences, est similaire à celle des couches épaisses formées dans des conditions d'oxydation plus poussée ([8]).

Nous avons suivi d'autre part les changements d'aspects des diagrammes électroniques par réflexion, au cours de l'édification de ces films d'oxyde à température constante. Le diagramme de $Fe_2O_3\alpha$, qui prédomine dans ces conditions, est constitué dans les premiers instants par des raies larges et floues ne présentant aucun indice de renforcements. Après un certain temps, les raies s'affinent en même temps qu'apparaissent des renforcements, témoignant d'une cristallisation avec orientation préférentielle. L'axe de fibre perpendiculaire à la surface libre de l'oxyde correspond à l'axe ternaire du rhomboèdre et est indépendant de l'orientation cristalline du métal sous-jacent. Il s'agit donc d'une orientation induite par diffusion et non pas par épitaxie. Après des durées prolongées d'oxydation les raies redeviennent continues à la suite d'un développement désordonné des cristallites d'oxyde sur la face externe.

Les mêmes expériences faites sur des cristaux uniques de fer montrent que l'oxyde $Fe_2O_3\,\alpha$ présente initialement une structure monocristalline épitaxique sur Fe_3O_4 sous-jacent ; cette structure fait place ensuite à une structure microcristalline d'orientation préférentielle L_3 analogue à celle décrite plus haut.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique de l'oxydation de l'étain sous pression réduite*. Note de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mmes **Léa Tertian** et **Marie-Thérèse Plattard**, présentée par M. Pierre Chévenard.

En chauffant dans un vide de 3.10^{-4} mm Hg à 5.10^{-3} mm Hg une préparation d'étain pur, on a pu suivre, grâce à la diffraction électronique, la fusion de l'étain et sa transformation progressive en oxydes SnO et SnO_2. Par refroidissement, on observe la recristallisation de l'étain en gros cristaux orientés.

Dans des travaux antérieurs ([1]), l'un de nous a montré que la diffraction électronique permettait l'étude cinétique détaillée de nombreuses trans-

---

([7]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1944, p. 175.

([8]) J. Benard et O. Coquelle, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 796 et 884 ; *Rev. Met.*, 44, 1947, p. 82.

([1]) J.-J. Trillat et Noboru Takahashi, *Rev. Métall.* L, n° 6, 1953, p. 427 ; J.-J. Trillat, *Cahiers de Physique*, n° 49, 1954, p. 44-59.

formations cristallines, et en particulier des transformations dues à l'action de l'oxygène de l'air sous pression réduite (2 à 3.10^{-3} mm Hg) en fonction de la température. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'oxydation de l'étain.

Dans ce but, une petite quantité d'étain très pur est évaporé sous un vide de 10^{-4} mm Hg et la vapeur est condensée sur un support très mince de " parlodion ", ou encore sur une face fraîchement clivée d'un cristal de chlorure de sodium, maintenus à la température ambiante.

Le film métallique obtenu, d'une épaisseur de l'ordre de 300-500 Å, est ensuite déposé sur le support chauffant d'un diffractographe électronique; il est alors examiné en tous ses points (tension 45 kV).

Dans ces conditions, à la température ambiante, on observe un diagramme d'anneaux de Debye-Scherrer correspondant à l'étain pur solide (Sn β quadratique centré) et indiquant une disposition désordonnée des microcristaux. Aucune trace d'oxyde n'est décelable (*fig.* 1).

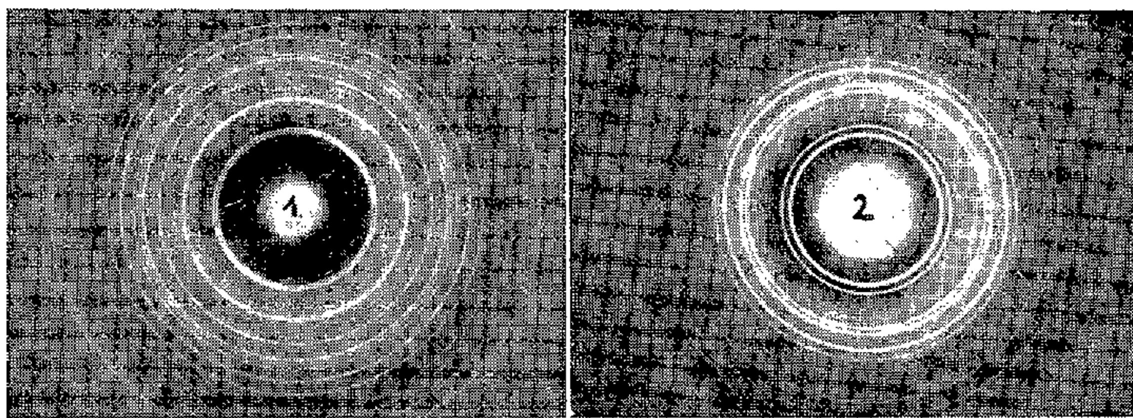


Fig. 1. Fig. 2.

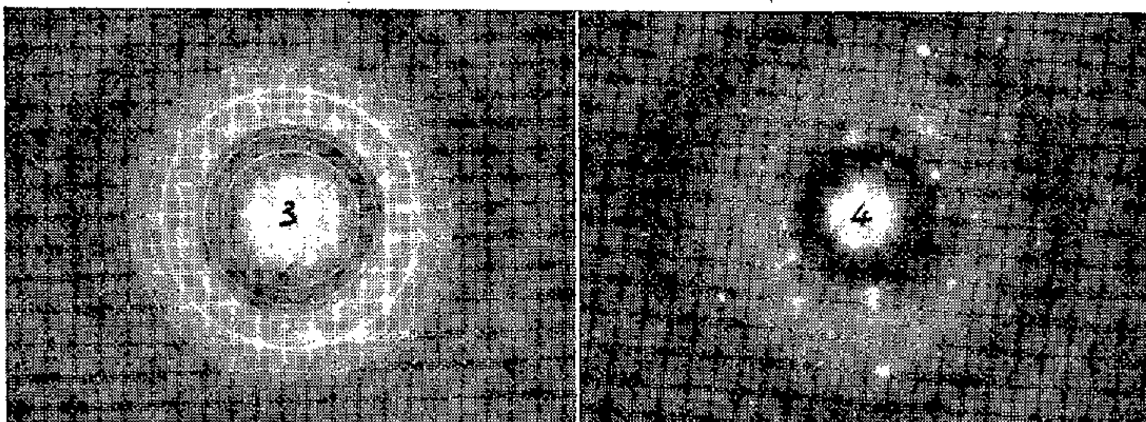


Fig. 3. Fig. 4.

La préparation est ensuite chauffée progressivement dans l'appareil, tout en continuant à être explorée par le faisceau électronique. La pression d'air résiduel étant, dans ces expériences, de 5.10^{-3} mm Hg, il faut s'attendre à une lente oxydation progressive. Des clichés sont pris à diverses températures, la vitesse de montée en température étant de 30°/mn.

On constate tout d'abord que, dans ces conditions expérimentales, le diagramme cristallin de l'étain disparaît très rapidement dès que la

température dépasse celle du point de fusion du métal. Les clichés ne montrent plus que deux halos correspondant à l'étain fondu; l'espacement intermoléculaire moyen calculé par la formule d'Ehrenfest, est égal à 3,40 Å, en bon accord avec le résultat fourni par les rayons X (3,38 Å). Puis apparaît vers 400° un nouveau diagramme d'anneaux provenant de l'oxyde SnO tétragonal (*fig.* 2); en continuant à chauffer, apparaissent vers 630° et au-dessus, des anneaux supplémentaires dus à l'oxyde SnO_2 également tétragonal. La préparation est alors constituée d'un mélange des deux oxydes, la proportion de SnO allant décroissant avec l'augmentation de la température (*fig.* 3). L'identification de ces corps est faite, d'une part par le calcul, d'après les mesures des distances réticulaires et, d'autre part, par comparaison avec les diagrammes fournis par les oxydes SnO et SnO_2 à l'état de grande pureté. Les expériences ont été répétées plusieurs fois avec des résultats identiques; en les effectuant sous une pression de 2.10^{-4} mm Hg, on constate que l'oxydation est plus lente et ne dépasse pas le stade SnO.

On peut enregistrer la totalité des transformations en utilisant la méthode d'enregistrement continu décrite précédemment par l'un de nous [2]; on obtient alors, sur une seule bande photographique et pour un seul point de la préparation, la totalité de la transformation. C'est la première fois qu'est observée ainsi le passage d'un métal de la phase solide cristallisée à la phase liquide, suivi de la formation d'oxydes à partir du liquide.

Enfin, si l'on chauffe la préparation d'étain à 5.10^{-3} mm Hg de façon à l'amener juste à fusion totale (halos amorphes) et si on la laisse ensuite refroidir dans le diffractographe électronique, en coupant le courant de chauffage du four, l'oxydation en SnO se manifeste presque immédiatement en présence de l'oxygène résiduel. Cependant, cette oxydation n'est que partielle, car, pour des températures plus basses (200° et au-dessous), l'étain, probablement surfondu, cristallise sous forme de gros cristaux (anneaux ponctués) dont les dimensions sont parfois supérieures au diamètre du faisceau électronique et qui donnent lieu alors à des taches de diffraction caractéristiques de monocristaux orientés avec un plan (002) ou (200) parallèle au support (*fig.* 4). La recristallisation est beaucoup plus nette et rapide si l'on effectue l'opération sous un vide de 3.10^{-4} mm Hg; nous avons constaté en outre une influence marquée de la vitesse de refroidissement. Des résultats plus détaillés paraîtront dans un autre Recueil.

---

[2] J.-J. Trillat et Noboru Takahashi, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 790; *Acta Crystallographica*, 7, 1954, p. 15.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cinétique de la transformation martensitique dans un ferronickel.* Note de M. **Jean Philibert**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Par addition de carbone ou d'azote à un ferronickel, on fait apparaître une stabilisation dans les mêmes conditions que dans les aciers au carbone et l'on multiplie les transformations en chaînes, si bien qu'elles peuvent masquer la germination isotherme et faire croire à une transformation « athermique », ne se produisant qu'en cours de refroidissement.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] le rôle important que jouent à de très faibles teneurs, les éléments en solution solide d'insertion, carbone et azote, sur certaines particularités de la transformation martensitique dans un ferronickel (Ni = 29 %). Il est intéressant d'étudier la cinétique de la transformation pour des teneurs en C ou N variables. La transformation a été suivie, comme précédemment, par mesure de la résistance électrique.

Stabilisation de l'austénite résiduelle. — Pour cette étude, on trace une portion d'isotherme à la température T_1, on porte brusquement à une température $T_2 > M_s$, où l'éprouvette séjourne un temps t, puis on reporte à T_1 pour continuer l'isotherme; la stabilisation est mesurée par le rapport v/v' des vitesses de transformation immédiatement avant et après stabilisation à T_2. Pour l'alliage purifié de toute trace dosable de C ou N, on n'observe aucune stabilisation [1]. Pour l'alliage d'origine ($C = N = 0{,}004$ %, $M_s = 5^\circ$), la stabilisation est inexistante si $T_2 = 20^\circ$, mais elle se manifeste pour $T_2 \geq 30^\circ$. En choisissant diverses valeurs pour T_2 (de 40 à 100°) et t (de 5 mn à 2 h) et en traçant des courbes d'« isostabilisation », on peut déterminer une *énergie d'activation du phénomène;* elle est d'environ 11 000 cal/mol.

En répétant plusieurs fois le même cycle stabilisant, v/v' croît si bien que v' tend vers 0 : on peut alors observer un *temps d'incubation* supérieur à 1 mn (*fig.* 1, B). Pour des alliages à teneur en N ou C de 0,02 ou 0,03 % ($M_s < 0^\circ$) la stabilisation se manifeste pour des valeurs de T_2 plus basses, dès l'ambiante; par cycles stabilisants répétés, les durées d'incubation peuvent alors dépasser 5 mn. Si l'on choisit pour T_2 une température plus élevée (40 ou 60°) la transformation ne reprend plus à T_1, mais quelques degrés plus bas : les phénomènes sont alors *semblables à ceux que nous avons observés avec un acier hypereutectoïde* [2], [3]; mais ils sont beaucoup moins accentués.

2. *Cinétique de la transformation.* — Le point M_s varie assez rapidement avec la teneur en impuretés, d'environ 1°,5 pour 0,001 % de N ou C. La ger-

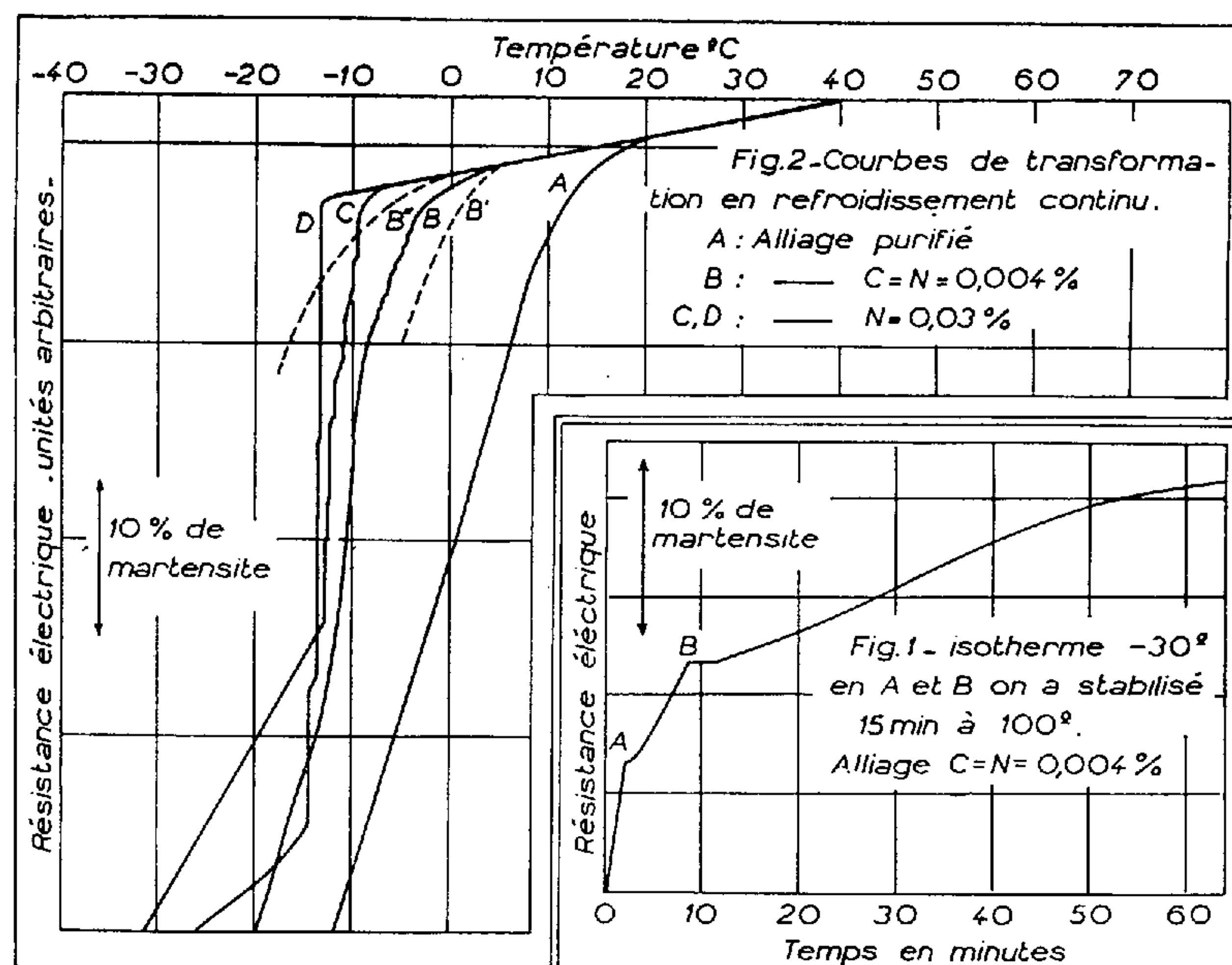
---

(1) J. Philibert, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 190.

(2) J. Philibert, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1634.

(3) J. Philibert et C. Crussard, *J. Iron and Steel Inst.* (à paraître).

mination s'opère par fluctuations thermiques (1) : on voit en effet que la courbe de transformation varie avec la vitesse de refroidissement (*fig.* 2, B : B′ et B″ sont les limites des courbes pour des vitesses de refroidissement comprises entre 0,5 et 3 degrés/mn respectivement). De la même façon M_s est abaissé quand on augmente la vitesse de refroidissement (de 5 degrés quand cette vitesse passe de 1,3 à 2,7°/mn, *fig.* 2, C et D).



Les plaquettes de martensite croissent par « réactions en chaînes » : pour l'alliage purifié, on observe des chaînes sur les micrographies, mais leur formation ne se traduit par aucun saut mesurable de la résistance électrique. Pour l'alliage d'origine, on décèle tout juste de petits sauts de la résistance électrique. Mais pour des alliages plus fortement carburés ou nitrurés (quelques centièmes %, *fig.* 2, C) les formations en chaînes se multiplient : elles doivent même se produire par groupes, car on observe des chutes brusques et importantes de la résistance et un effet thermique notable, qui apparaissent en un temps très court, inappréciable sans dispositif spécial. Une vitesse de refroidissement plus élevée favorise encore ce phénomène (*fig.* 2, D), et pour des refroidissements très rapides, par trempe à T_1 depuis l'ambiante, presque toute la martensite se forme de cette façon, si bien que durant le maintien isotherme à T_1 qui suit la trempe, on n'observe qu'une très faible transformation : cette apparente suppression de la transformation isotherme est évidemment due à ce que les premiers germes formés ont donné naissance à un nombre de chaînes tel que presque toute la martensite pouvant apparaître à T_1 s'est formée de cette façon : *la germination isotherme est masquée par les formations en chaînes répétées.*

Extrapolant pour de plus fortes teneurs en carbone, on comprend mieux le cas des aciers ordinaires : toutes les transformations s'opérant par chaînes, la germination isotherme y est totalement masquée dans les conditions ordinaires, et la transformation s'arrête dès que l'on stoppe le refroidissement. Les phénomènes y sont compliqués par les tensions de trempe qu'on ne peut éviter, et par la stabilisation qui intervient dès la température de transformation. Ce n'est qu'à des températures inférieures à 0° [cas d'aciers hypereutectoïdes ([2])] par suite du ralentissement thermique des réactions, que l'on peut observer une légère queue de transformation par maintien isotherme après trempe : dans ce cas les chaînes n'ont pu suffire à former toute la martensite, et la germination peut continuer. D'ailleurs en inhibant les formations en chaînes par stabilisation ([3]), on observe une transformation totalement isotherme qui révèle le caractère réel de la germination.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Une théorie de l'effet Maxwell des solutions de macromolécules en chaîne.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le comportement hydrodynamique des macromolécules en chaînes a fait l'objet, jusqu'à présent, essentiellement de deux sortes d'études théoriques. Les unes utilisaient dès le départ des modèles simples et permettaient souvent (sans prétendre à une validité quantitative) de débrouiller les problèmes. Les autres utilisaient des modèles plus détaillés, mais conduisaient à des calculs d'une telle complexité que les résultats n'avaient pas une forme qui permît de les comparer directement avec l'expérience. Récemment P. E. Rouse ([1]) a utilisé pour étudier la dispersion de la viscosité un modèle en quelque sorte intermédiaire. La molécule est subdivisée en N sous-chaînes. Chaque sous-chaîne est assimilée à une chaîne de Gauss ([2]) et l'on suppose que les frottements du liquide sont localisés aux points de jonction des sous-chaînes.

Le succès de la théorie de Rouse pour la dispersion de la viscosité nous a conduit à faire la théorie de l'effet Maxwell à partir du même modèle. En fait, une théorie de ce type avait déjà été tentée par A. Peterlin ([3]), antérieurement au travail de Rouse. Mais nos résultats et notre interprétation sont très différents de ceux de Peterlin.

On admet (comme Rouse) la perméabilité totale de la chaîne, c'est-à-dire que l'on néglige l'effet des interactions hydrodynamiques entre les différentes parties de la chaîne. Cette hypothèse ne semble pas dangereuse, car en intro-

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1272.

([2]) Cette sous-chaîne est une entité très analogue à l'élément statistique de Kuhn.

([3]) *Les grosses molécules en solution*, Collège de France, 1948, p. 70.

duisant dans les formules la viscosité intrinsèque, on élimine dans une large mesure l'influence du degré de perméabilité. (Nous avons d'ailleurs fait le calcul complet en tenant compte des interactions hydrodynamiques, et constaté que seul pourrait être modifié dans la formule ci-dessous le coefficient numérique 1/5. Pour obtenir la valeur exacte de ce coefficient, nous sommes ramenés à des calculs numériques qui nécessitent l'emploi de machines électroniques, et qui n'ont pas encore été effectués).

On néglige, d'autre part, l'influence des fluctuations de forme de la molécule, c'est-à-dire l'influence de la rotation brownienne. On introduit enfin un coefficient de viscosité interne f_i qui répond à la définition suivante : lorsque les extrémités A et B d'une sous-chaîne sont animées des vitesses $\vec{V}_A$ et $\vec{V}_B$, il existe une force appliquée en B, s'opposant au déplacement relatif de B par rapport à A égale à $-f_i\left(\vec{V}_A-\vec{V}_B\right)$. Dans ces conditions, on obtient la formule suivante :

$$\mathrm{RT}\,\mathrm{tg}\,\alpha=\frac{1}{5}\mathrm{M}[\eta]\eta_0+\frac{1}{12}\mathcal{N}l^2\left(\frac{f_i}{\mathrm{N}}\right), \tag{1}$$

avec la signification suivante des symboles : $\mathrm{tg}\,\alpha$, pente initiale (extrapolée à concentration nulle) de la courbe donnant l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse; R, constante des gaz parfaits; T, température absolue; M, masse moléculaire; $[\eta]$, viscosité intrinsèque; $\mathcal{N}$, nombre d'Avogadro; l^2, carré moyen de la distance entre les extrémités de la molécule; η_0 viscosité du solvant.

Le coefficient f_i devant être proportionnel au nombre N de sous-chaînes, le rapport (f_i/N) ne dépend pas en première approximation du mode de subdivision de la chaîne en sous-chaînes.

a. La formule (1) possède exactement la forme de la loi que fournissait la théorie de la sphère élastique ([4]) lorsqu'on négligeait (comme on le fait ici) l'effet de la rotation brownienne. En portant $\mathrm{tg}\,\alpha$ en fonction de η_0 on obtient en effet une droite Δ avec ordonnée à l'origine non nulle. Mais les coefficients sont ici explicités en fonction de caractéristiques plus fines de la molécule en chaîne.

D'après la formule (1), le terme de viscosité interne est indépendant de la masse moléculaire, ce qui se vérifie bien sur le matériel expérimental existant. Le premier terme dans l'expression de $\mathrm{RT}\,\mathrm{tg}\alpha$ dépend fortement du degré de polydispersité de l'échantillon, ce qui rend le contrôle du coefficient numérique délicat. Mais la valeur 1/5 de coefficient, obtenue ici avec les approximations que l'on sait, paraît assez bonne.

b. On voit, d'après la formule (1), que si l'on détermine le carré moyen l^2 par une méthode indépendante, (par exemple la diffusion de la lumière), on

([4]) R. Cerf, *J. Chimie Phys.*, 48, 1951, p. 59.

peut obtenir la quantité f_i/N par des mesures de biréfringence d'écoulement. C'est une donnée que les autres techniques de la Physique macromoléculaire ne fournissent pas, et qui est directement reliée à des grandeurs mécaniques importantes telles que les valeurs des barrières de potentiel sur le cône de valence et les probabilités de transition.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diffusion de la lumière par une solution de chaînes ramifiées*. Note de M. **Henri Benoît**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'auteur montre comment l'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée par une solution de macromolécules ramifiées permet, sous certaines conditions, de déterminer leur nombre moyen de ramifications.

Dans un article précédent nous avons étudié de façon systématique l'influence de la polydispersité sur la répartition angulaire de la lumière diffusée par des chaînes de Gauss ne différant que par leurs masses [1]. Dans ce même article nous avons donné quelques indications sur l'effet des ramifications, question que nous nous proposons maintenant d'étudier de façon plus précise que le milieu soit mono ou polydispersé.

1. *Cas d'un milieu monodispersé.* — Nous caractériserons l'intensité diffusée pour un angle θ entre le faisceau incident et le faisceau diffusé par la quantité $P(\theta)$ obtenue en normant l'intensité diffusée $I(\theta)$ de façon que $I(0)$ soit égal à l'unité et en corrigeant des effets de polarisation. On sait que pour une solution de chaînes de Gauss identiques, ramifiées ou non, $P(\theta)$ se met sous la forme

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j \exp - \{ |i-j| u \}, \tag{1}$$

où la double somme est étendue à tous les couples des N segments formant la chaîne et où $u = (4\pi/\lambda \sin\theta/2)^2 b^2/6$, λ étant la longueur d'onde de la lumière utilisée et b la longueur d'un élément de la chaîne.

Considérons maintenant une chaîne ramifiée ne contenant pas de cycles. Nous appellerons branche toute portion de la chaîne comprise entre deux nœuds ou un nœud et une extrémité, le nœud étant défini comme un point d'où partent plusieurs ramifications. En supposant la chaîne formée de q branches, la branche m comprenant N_m éléments, l'expression (2) prend la forme :

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2}\left[\sum_{m=1}^{q}\sum_{i=1}^{N_m}\sum_{j=1}^{N_m} \exp\{-u|i-j|\} + \sum_{m\neq n}\sum\sum_{i=1}^{N_m}\sum_{j=1}^{N_m} \exp\{-u\lambda_{ij}\}\right], \tag{2}$$

[1] *J. Pol. Sc.*, 11, 1953, p. 507.

en appelant λ_{ij} le nombre de chaînons séparant les éléments i et j pris respectivement sur les branches de m et n.

La courbe $P^{-1}(\theta)$ fonction de $\sin^2\theta/2$ ne présentant en général qu'une faible courbure nous la caractériserons par sa tangente initiale et son asymptote. La pente initiale permet de déterminer le rayon de giration des molécules en solution, rayon calculé par Zimm et Stockmayer [2] pour différents types de chaînes ramifiées. On démontre que l'asymptote a pour équation

$$(3) \qquad y = N\frac{u}{2} + \frac{1}{2} - \sum_{\alpha} \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{4} z_\alpha,$$

en appelant z_α le nombre de nœuds d'où partent α branches. La pente de cette asymptote comme nous l'avions déjà dit ne dépend pas du degré de ramification et sa connaissance permet de déterminer Nb^2 puis, connaissant le poids moléculaire, la valeur de b. L'ordonnée à l'origine par contre est une fonction du nombre des nœuds. Si la structure chimique de la chaîne permet d'affirmer qu'il n'y a qu'un seul type de nœuds, cette ordonnée à l'origine fournira leur nombre sans ambiguïté.

Il est évident cependant que si certaines ramifications sont courtes devant la longueur de la chaîne principale, il faudra atteindre les grandes valeurs de u pour pouvoir admettre que la courbe se confond avec son asymptote. Comme on est pratiquement toujours limité vers les grandes valeurs de u la tangente à l'extrémité de la courbe ne donnera que le nombre des nœuds auxquels correspondent des ramifications de longueur comparable à la longueur d'onde de la lumière utilisée. On voit en outre qu'il est parfois possible de confondre ce cas avec celui d'une solution de chaînes linéaires légèrement polydispersée.

2. *Cas de la polydispersité*. — *a*. Si les chaînes en solution, tout en ayant toutes le même poids moléculaire sont polydispersées quant au nombre et à la longueur de leurs ramifications, le rayon de giration moyen sera fourni par la tangente initiale et l'équation de l'asymptote prendra la forme

$$(4) \qquad y = \frac{N_u}{2} + \frac{1}{2} - \sum_{\alpha} \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{4} \bar{z}_\alpha,$$

où $\bar{z}_\alpha$ est le nombre moyen des nœuds de l'espèce α et les résultats précédents demeurent pratiquement inchangés.

b. Souvent en plus de la polydispersité en ramifications il y a une polydispersité en masses moléculaires. Nous en tiendrons compte en caractérisant le milieu par sa fonction de distribution en nombre $f(N)$ que nous supposerons normée. En appelant N_n et N_p les moyennes en nombres et en poids du nombre des chaînons l'équation (3)

$$(5) \qquad y = N_p\frac{u}{2} + \frac{1}{2}\frac{N_p}{N_n}\left[1 - \sum_{\alpha} \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{2} \int f(N)\bar{z}_\alpha\, dN\right],$$

[2] *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1301.

où $\bar{z}_\alpha$ est le nombre moyen de nœuds de type α pour le degré de polymérisation N. On voit que l'interprétation des résultats de l'expérience est plus compliquée. Ce n'est que dans le cas où le rapport N_p/N_n serait déterminé par une autre méthode et où il n'y aurait qu'un type de nœuds que l'on pourrait déterminer le nombre z ou plus exactement la moyenne en nombre de la valeur de z pour l'échantillon considéré.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sulfures d'uranium.*

Note (*) de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le sulfure d'uranium S_2U donne à 1530° le composé S_5U_3 non décrit jusqu'ici. En présence d'aluminium et à 1325° il fournit S_3U_2. Une étude de l'action de la chaleur sur le sulfure S_2U a permis d'apporter de nouvelles précisions sur sa dissociation.

Les sulfures d'uranium de compositions comprises entre S_2U et SU sont mal connus. En 1929, Picon [1] a constaté que S_2U se dissocie lentement dans le vide vers 1300° et fournit, par une action prolongée à plus haute température, un produit ne renfermant plus que 18 % de soufre, au lieu de 21,22 pour S_2U.

Ultérieurement, divers auteurs avaient décrit des sulfures d'uranium sans fournir de données analytiques suffisantes pour l'établissement de leur formule, ce qui a fait naître certaines contradictions. Par exemple le spectre de rayons X d'un corps auquel Strotzer [2] attribue la formule $US_{1,057}$ est identique à celui du S_3U_2 préparé par Eastman [3]. D'autre part, Strotzer indique la composition $US_{1,493}$, soit S_3U_2, pour un sulfure que nous avons reconnu être en réalité S_5U_3.

Nous avons tout d'abord étudié la dissociation thermique de S_2U. Ce composé, contenu dans une nacelle de graphite, a été soumis à des températures croissantes, et sous un vide correspondant à 10^{-4} mm de mercure. Les résultats de ces essais sont donnés ci-dessous :

Température (°C).	Durée de la chauffe (h).	Teneur % en soufre.	Théorie pour S_5U_3.
1530...........	1	18,77	S : 18,33
1530...........	3	18,56	
1630...........	1	18,16	U : 81,67
1815...........	2	13	

Le produit préparé à 1815° est légèrement carburé.

En concordance avec nos essais de 1929, il est ainsi établi qu'on obtient par

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (4), 45, 1929, p. 907.

(2) Strotzer, Schneider et Biltz, *Z. anorg. Chem.*, 243, 1940, p. 307.

(3) Eastman et collaborateurs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4019.

l'action de la chaleur, sous vide, un nouveau composé S_5U_3. Un échantillon provenant d'une chauffe de 3 h à 1530° contenait : S, 18,56; U, 82,2 %.

Afin d'atteindre une désulfuration plus accentuée de S_2U, nous avons fait intervenir l'hydrogène. Avec ce réducteur, Flatt et Hess ([4]) auraient obtenu au rouge sombre S_3U_2. Toutefois, après 2 h à 1530° nous n'avons réussi qu'à préparer un mélange riche en S_5U_3. Eastman, de son côté, a affirmé qu'en maintenant S_2U pendant 20 mn à 1600° il se produisait S_3U_2. Ici encore, nous n'avons pu vérifier cette affirmation, car une chauffe de 2 h 30 à 1700° donne un mélange de S_5U_3, S_3U_2 et SU, mélange dont la nature est confirmée par les rayons X. L'action thermique seule qui, à 1530°, permet d'isoler S_5U_3 n'aboutit à plus haute température qu'à des mélanges contenant en outre des proportions variables de carbone.

La préparation de S_3U_2 peut cependant être réalisée au moyen de l'action désulfurante de l'aluminium. A cet effet, on place dans une nacelle en graphite, munie d'un couvercle assurant une étanchéité presque complète, un mélange de sulfure S_2U passé au tamis 200, avec de l'aluminium en limaille (tamis 60), dans la proportion de 12 %. L'action désulfurante du métal se manifeste vers 1170°. En élevant la température à 1325°, sous une pression de 10^{-4} mm de mercure, on obtient, après 1 h 30, un produit légèrement fritté qui contient de l'aluminium en excès et du sulfure d'aluminium. Après pulvérisation, la majeure partie du métal peut être éliminée par passage au tamis 200. Le sulfure d'aluminium et le reste du métal sont ensuite séparés par une chauffe à 1530° sous vide. A cette température, une action prolongée a l'inconvénient d'entraîner une légère carburation. Il est préférable de se débarrasser des composés aluminiques par un traitement à l'acide acétique à 50 % à l'ébullition, juqu'à cessation de dégagement gazeux. Un tel produit présente une composition correspondant très sensiblement à S_3U_2 :

S trouvé.	U trouvé.	Théorie pour S_3U_2.
16,65 et 16,74	83,60 et 83,35	S : 16,77
		U : 83,23

L'ensemble de ce travail nous a permis de démontrer l'existence des sulfures d'uranium S_5U_3 et S_3U_2, et de préciser les conditions de leur préparation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse des esters acétoxy-2 buténol-3 dioïque et buténediol-2.3 dioïque*. Note de MM. **Henry Gault** et **Elias Elkik**, présentée par M. Marcel Delépine.

La publication d'un travail de S. Goodwin et B. Witkop ([1]) sur l'ester dihydroxyfumarique, travail dont nous n'avons eu que récemment connais-

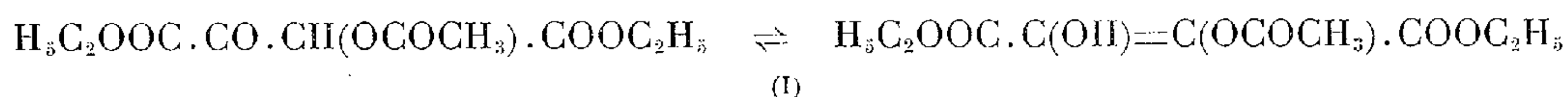
([4]) Flatt et Hess, *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 525.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5599.

sance, nous amène, sans attendre, comme nous l'eussions désiré, le terme de notre étude, à compléter et, sur quelques points, à rectifier notre Note du 4 octobre 1954 ([2]).

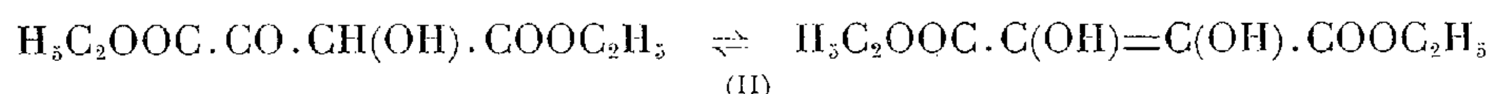
1. *Condensation de l'ester oxalique avec l'ester acétylglycolique.* — Le produit brut de cette condensation, effectuée dans les conditions opératoires que nous avons indiquées ([2]), abandonne comme résidu de la prédistillation à laquelle il est soumis, un liquide huileux qui, par refroidissement, se prend en masse cristalline pâteuse. Par filtration de cette masse dans le vide, on recueille, d'une part une huile jaunâtre et, d'autre part, des cristaux incolores qui, recristallisés dans l'eau, fondent à 93-95°, mais peuvent être séparés, par de multiples extractions successives à l'éther (10), en deux produits dont les points de fusion sont, respectivement, 100° pour le produit insoluble dans l'éther et 82-83° pour le produit soluble.

Tous deux répondent aux mêmes caractéristiques analytiques et sont deux formes tautomériques ou les deux isomères géométriques de la forme énolique non pas de l'ester butènediol-2.3 dioïque (ester oxalglycolique) (II) mais bien de son dérivé monoacétylé, l'ester acétoxy-2 buténol-3 dioïque (ester oxalacétyl-glycolique) (I).



$$H_5C_2OOC.CO.CH(OCOCH_3).COOC_2H_5 \rightleftharpoons \underset{(I)}{H_5C_2OOC.C(OH){=}C(OCOCH_3).COOC_2H_5}$$

L'huile d'essorage distille, avec décomposition, sous 1 mm de mercure, entre 100 et 135°, le distillat cristallisant partiellement, par refroidissement, dans le ballon récepteur. Par essorage des cristaux, on recueille une huile dont nous n'avons pas encore établi la composition, et des cristaux (F 72-73°) qui, soumis à des extractions répétées à l'éther (10), se séparent en deux produits fondant, l'un, soluble dans l'éther, à 68-70°, l'autre, peu soluble, à 166°. Ils répondent tous deux aux mêmes caractéristiques analytiques et doivent être considérés comme deux des trois isomères possibles de l'ester butènediol-2.3 dioïque (ester oxalglycolique) (II)



$$H_5C_2OOC.CO.CH(OH).COOC_2H_5 \rightleftharpoons \underset{(II)}{H_5C_2OOC.C(OH){=}C(OH).COOC_2H_5}$$

dont la formation ne peut s'expliquer, comme nous l'avons indiqué ([2]) que par une réaction de désacétylation au cours de la condensation ou du traitement qui l'a suivie.

2. *Structure des formes isomériques des esters acétoxy-2 buténol-3 dioïque* (I) *et butènediol-2.3 dioïque* (II). — A chacun de ces esters peuvent correspondre trois formes isomériques : deux formes énoliques isomères

([2]) H. GAULT et E. ELKIK, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 816.

géométriques : *cis* (maléique) et *trans* (fumarique) et une forme cétonique tautomère. Les travaux de S. Goodwin et B. Witkop permettent d'attribuer la structure fumarique à la forme énolique F 68-70° de l'ester butènediol-2.3 dioïque (II) qu'il a obtenue par application de la méthode de préparation de Fenton ([5]).

Nous pensons que la forme F 68-70° de cet ester (II), préparé suivant notre technique, répond à cette même structure.

Nous cherchons à établir la constitution structurale de la forme isomérique F 166°, non décrite jusqu'à ce jour, ainsi que celle des deux formes isomériques F 82 et 100° de l'ester acétoxy-2 buténol-3 dioïque (I).

Nous signalons, d'autre part, que nous n'avons pas retrouvé jusqu'à présent, au cours de nos recherches, la forme F 128° (133°) isolée par les auteurs précédents.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones à partir d'acyl-10 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts. II. Étude comparée de l'acylation par réaction de Friedel et Crafts et par réaction du N-méthyl formanilide.* Note de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs mettent en évidence la différence de comportement des acyl-10 phénothiazines suivant le mode d'acylation. Ils montrent qu'elle peut être attribuée à la réaction primaire entre catalyseur et acyl-10 phénothiazine au cours de la réaction de Friedel et Crafts.

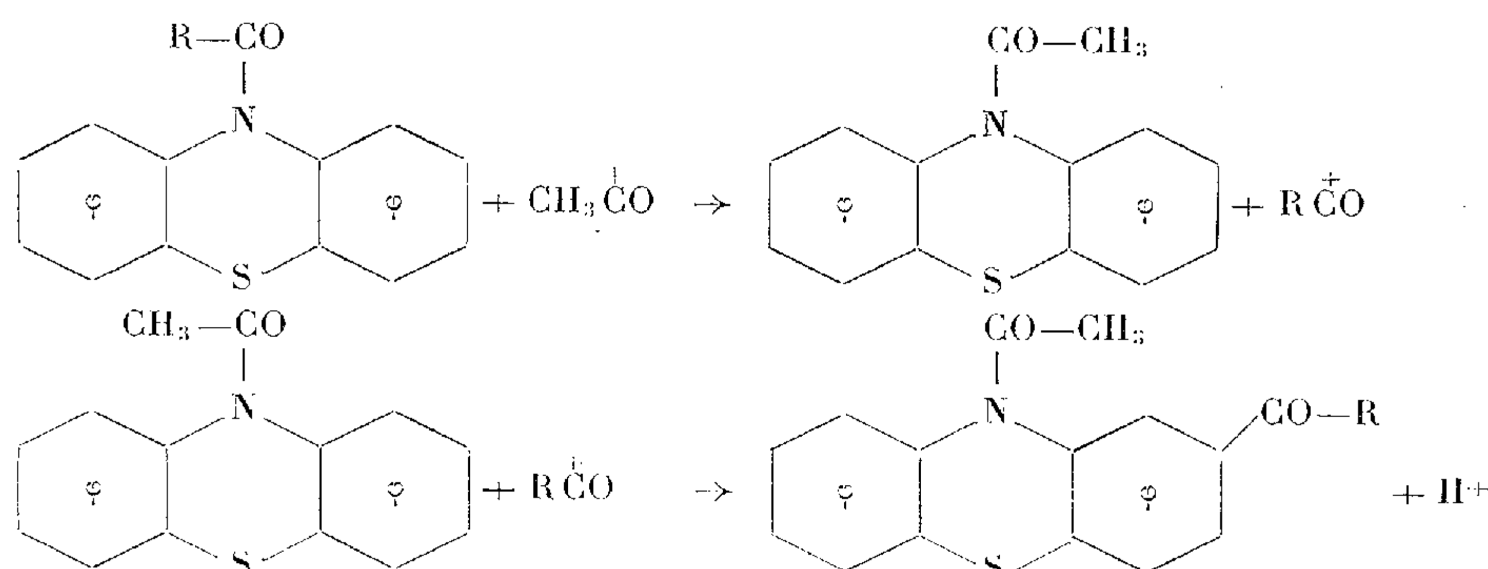
A. Acylation d'acyl-10 phénothiazines par l'anhydride acétique-chlorure d'aluminium. — La réaction du N-méthyl formanilide sur les acyl-10 phénothiazines ([1]) conduit à la formyl-10 phénothiazine, et la réaction de Friedel et Crafts entre l'anhydride acétique et l'acétyl-10 phénothiazine fournit l'éthylone-2 acétyl-10 phénothiazine ([2]). Dans la réaction du N-méthyl formanilide la substitution a lieu à la suite de l'attaque directe de l'atome d'azote par l'ion formylium. Le problème se posait de savoir si dans la réaction de Friedel et Crafts il y a attaque directe de l'atome de carbone-2, ou bien un processus plus complexe.

Nous avons étudié l'acylation par réaction de Friedel et Crafts d'acyl-10 phénothiazines autres que l'acétyl-10 phénothiazine, et avons observé dans tous les cas uniquement la formation de l'éthylone-2 acyl-10 phénothiazine

([5]) Fenton, *J. Chem. Soc. London*, 65, p. 901 et 87, p. 811.

([1]) Mlle G. Cauquil et M. A. Casadevall, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1569.
([2]) Mlle G. Cauquil et M. A. Casadevall, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 908.

correspondante. La substitution procède donc par attaque directe sur l'atome de carbone-2.



Éthylone-2 formyl-10 phénothiazine ($C_{15}H_{11}O_2NS$). — L'acylation de la formyl-10 phénothiazine (11,4 g, 0,05 mol-g) par l'anhydride acétique (5,6 g, 0,055 mol-g)-chlorure d'aluminium (27 g, 0,2 mol-g) (dans 250 cm³ de sulfure de carbone) fournit 12,9 g (96 %) d'éthylone-2 formyl-10 phénothiazine. F 184°. Cristaux prismatiques (alcool) (N % trouvé 5,29; calculé 5,20).

Éthylone-2 propionyl-10 phénothiazine ($C_{17}H_{15}O_2NS$). — Dans les mêmes conditions expérimentales la propionyl-10 phénothiazine (6,4 g, 0,025 mol-g) donne avec un rendement quantitatif l'éthylone-2 propionyl-10 phénothiazine (7,4 g). F 128°. Grains incolores (alcool ou acétate d'éthyle) (N %, trouvé 4,51; calculé 4,71).

Éthylone-2 butyryl-10 phénothiazine ($C_{18}H_{17}O_2NS$). — La réaction effectuée sur la butyryl-10 phénothiazine (6,7 g 0,025 mol-g) conduit à l'éthylone-2 butyryl-10 phénothiazine (5,7 g, 73 %). Petits grains incolores F 129° (alcool ou acétate d'éthyle) (N %, trouvé 4,44; calculé 4,50).

Éthylone-2 benzoyl-10 phénothiazine ($C_{21}H_{15}O_2NS$). — La réaction avec la benzoyl-10 phénothiazine (15 g, 0,05 mol-g) donne l'éthylone-2 benzoyl-10 phénothiazine (8,5 g, 59,5 %) F 186°. Paillettes incolores (alcool). (N %, trouvé 4,09; calculé 4,06).

Par hydrolyse alcaline les éthylone-2 acyl-10 phénothiazines fournissent quantitativement l'éthylone-2 phénothiazine F 192°. Paillettes jaunes orangées (acétate d'éthyle); oxime F 243°.

B. *Influence des catalyseurs*. — Étant donné la similitude étroite de l'acylation par réaction de Friedel et Crafts et par réaction du N-méthyl formanilide (³), le comportement différent des acyl-10 phénothiazines dans ces deux réactions ne peut être imputable qu'à une modification de la répartition des charges électroniques de la molécule d'acyl-10 phénothiazine, lorsque l'on passe des conditions expérimentales de l'une des réactions à celles de l'autre. Le fait

(³) M. A. Casadevall, *Thèse Doctorat Sciences*, Montpellier, 1954, chap. I.

expérimental distinctif le plus important est l'utilisation au cours de la réaction de Friedel et Crafts d'un catalyseur, accepteur beaucoup plus puissant que le catalyseur de la réaction du N-méthyl formanilide. Pour déterminer leur influence nous avons étudié les deux modes d'acylation sur la butyryl-10 phénothiazine (1 mol-g) en faisant varier les rapports molaires :

$$R = \frac{[POCl_3]}{[C_6H_5N(CH_3)CHO]}, \qquad R' = \frac{[AlCl_3]}{[(CH_3CO)_2O]}$$

et en maintenant constants les rapports molaires :

$$\frac{[C_6H_5N(CH_3)CHO]}{[\text{Butyryl-10 phénothiazine}]} = 1, \quad \text{et} \quad \frac{[(CH_3CO)_2O]}{[\text{Butyryl-10 phénothiazine}]} = 1,$$

la température et le temps de réaction dans chaque série d'expériences. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau :

Réaction du N-méthyl-formanilide.

R.	Rdt en formyl-10 phénothiazine.	Butyryl-10 phénothiazine.
0,2.........	traces	0,74 mol-g
0,5.........	0,22 mol-g	0,63 »
1...........	0,50 »	0 »
2...........	0,35 »	0 »
3...........	0,33 »	0 »

Réaction de Friedel et Crafts $(CH_3CO)O$.

R'.	Rdt en éthylone-2 butyryl-10 phénothiazine.	Butyryl-10 phénothiazine.
1...........	0 mol-g	0,93 mol-g
2...........	0 »	0,93 »
3...........	0,11 »	0,79 »
4...........	0,73 »	0,15 »

Ces résultats montrent que, si dans la réaction du N-méthyl formanilide le catalyseur réagit uniquement avec celui-ci, par contre dans la réaction de Friedel et Crafts, les deux premières molécules de chlorure d'aluminium réagissent avec l'acyl-10 phénothiazine et non avec l'anhydride acétique. Par conséquent, dans le premier cas, l'attaque de l'électrophile a lieu sur l'acyl-10 phénothiazine, tandis que dans le second elle se produit sur une entité chimique différente, le composé complexe acyl-10 phénothiazine-chlorure d'aluminium; ceci explique que la substitution n'affecte pas dans ce dernier cas la position 10 de la molécule, la formation du complexe s'accompagnant de la modification de la répartition des charges dans l'acyl-10 phénothiazine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la copulation des sels du p-vinylbenzènediazonium monomère ou polymère avec les phénols et les amines aromatiques. II. Série naphtalénique.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les sels de *p*-vinylbenzènediazonium monomère ou polymère (probablement pentamère) ont été copulés avec l'α-naphtol et l'α-naphtylamine. L'étude de l'absorption des nouveaux azoïques et de leurs sels a permis de mettre en évidence l'influence spectrale assez faible du groupe vinyle en *para* par rapport à la fonction azo et de montrer l'analogie structurale entre les deux séries, monomère et polymère.

Il a été montré précédemment (1) que le *p*-aminostyrolène pouvait être diazoté dans les conditions habituelles et que les sels de *p*-vinylbenzènediazonium réagissaient normalement avec le phénol et la diméthylaniline en donnant naissance à des colorants azoïques pourvus d'un groupe vinyle. Les mêmes réactions avaient été réalisées à partir d'un *p*-aminostyrolène polymère et les azoïques issus de ce dernier se différenciaient des dérivés monomères surtout par leur plus faible solubilité et par leur caractère non cristallin. Depuis j'ai étendu ces recherches à la série naphtalénique en condensant les sels de *p*-vinylbenzènediazonium, monomère ou polymère, avec l'α-naphtol et avec l'α-naphtylamine. Les phénomènes observés dans cette série sont analogues à ceux décrits pour le groupe benzénique. Les azoïques provenant du monomère sont des substances bien cristallisées, facilement solubles dans les solvants organiques, tandis que ceux issus de l'amine polymère se présentent sous une forme amorphe. A concentrations égales, les colorations des solutions des bases et des sels sont sensiblement identiques dans les deux séries, monomère et polymère, et se distinguent, en ce qui concerne la première, des solutions des azoïques non vinylés correspondants, par leur intensité et leur pouvoir colorant plus élevés. Après les recherches effectuées dans le groupe benzénique j'ai fait des essais en vue de déterminer la masse moléculaire du *p*-aminostyrolène polymère utilisé au cours de ce travail et du travail précédent. Provenant de la décarboxylation de l'acide *p*-aminocinnamique, cette substance se présente sous forme d'une masse vitreuse qui se dissout dans les acides et que les alcalis reprécipitent en flocons amorphes quasi incolores fondant d'une manière très imprécise entre 105 et 120°; il s'agit plutôt d'un amollissement progressif que d'une vraie fusion. Les mesures cryoscopiques effectuées au sein du nitrobenzène ont donné pour son poids moléculaire des chiffres variant entre 596 et 605, ce qui correspond à un pentamère [Calculé pour $(C_8H_9N)_5$: 595].

Tous les composés azoïques ainsi que leurs sels ont été soumis à une étude spectrographique. Comme dans la série benzénique, la comparaison de leurs spectres avec ceux des azoïques non vinylés correspondants montre que l'influence du groupe vinyle en position *para* est assez peu marquée. Pour les colorants issus du *p*-aminostyrolène monomère elle se manifeste par un glissement des bandes principales vers les plus grandes longueurs d'onde et par une légère augmentation des intensités (*fig.* 1 et 2). La confrontation des spectres d'absorption des azoïques dérivés du *p*-aminostyrolène polymère (*fig.* 3) avec ceux des colorants correspondants provenant du monomère révèle une analogie structurale. On remarque de plus que la similitude entre les courbes des azoïques de la série polymère et celles des

(1) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1512.

azoïques non vinylés est encore plus grande, ce qui s'explique aisément par la saturation des liaisons éthyléniques au cours de la polymérisation de l'amine.

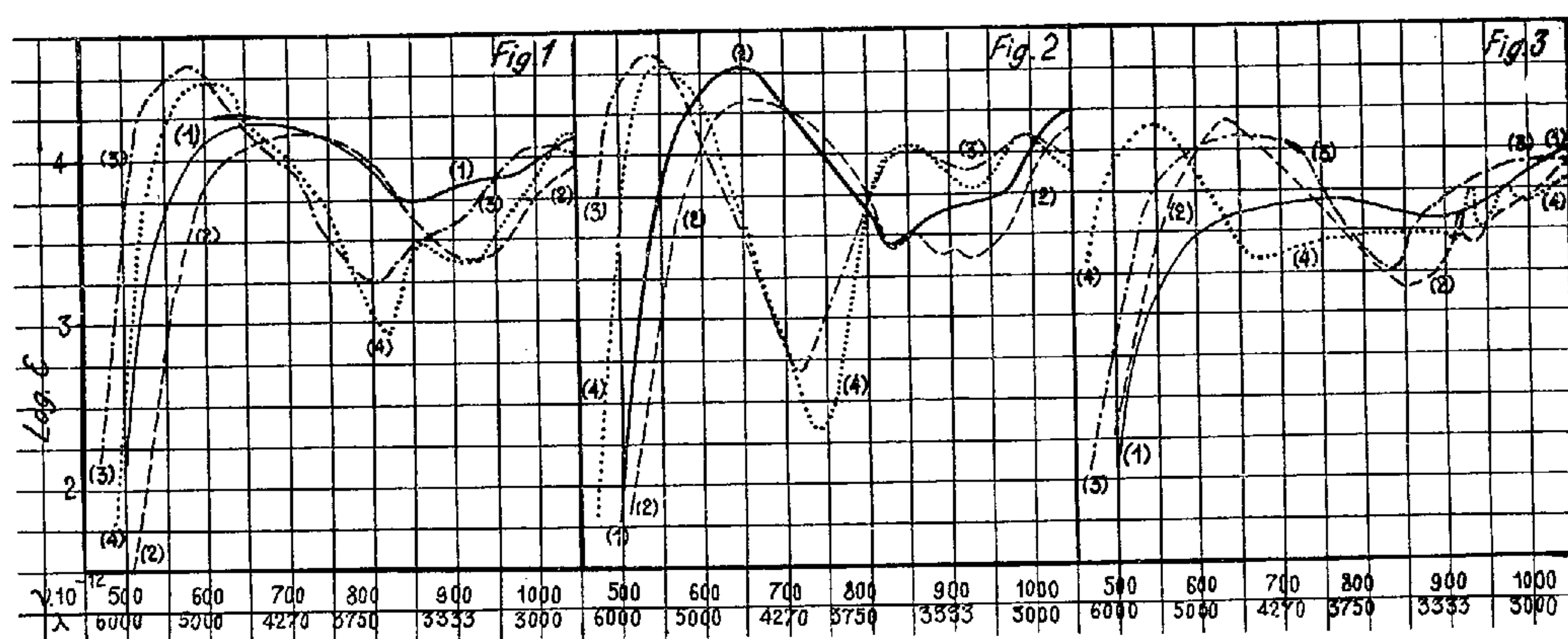


Fig. 1. — Vinyl-4 benzénazo-α-naphtol : (1) Alcool; (3) NaOH alcool.N/20; Benzénazo-α-naphtol : (2) Alcool; (4) NaOH alcool.N/20.

Fig. 2. — Vinyl-4 benzénazo-α-naphtylamine : (1) Alcool; (3) HCl alcool.N/10; Benzénazo-α-naphtylamine : (2) Alcool; (4) HCl alcool.N/10.

Fig. 3. — Vinyl-4 benzénazo-α-naphtol (Polym.) : (1) Alcool; (3) NaOH alcool.N/20. Vinyl-4 benzénazo-α-naphtylamine (Polym.) : (2) Alcool; (4) HCl alcool.N/10.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Vinyl-4 benzènazo-α-naphtol* $C_{18}H_{14}ON_2$. Le *p*-aminostyrolène fraîchement distillé (1 mol) est diazoté dans les conditions habituelles précédemment décrites (*loc. cit*) et la solution diazoïque est versée, peu à peu, dans une liqueur alcaline d'α-naphtol (1 mol). L'hydroxyazoïque, précipité par l'acide acétique, est purifié au sein du cyclohexane où il se dépose sous forme de petits cristaux rouge brun F 245° (Peu net). Trouvé % : C 78,23; H 5,46; N 10,24. Calculé % : 78,83; 5, 11 et 10,22.

Vinyl-4 benzènazo-α-naphtylamine, $C_{18}H_{15}N_3$. — La solution provenant de la diazotation du *p*-aminostyrolène (1 mol) est introduite, petit à petit, dans une liqueur alcoolique d'α-naphtylamine (1 mol). Le chlorhydrate de l'aminoazoïque précipite en grande partie. Après avoir éliminé les impuretés insolubles dans l'alcool bouillant, on précipite la base dans le filtrat alcoolique au moyen de l'ammoniaque dilué. Elle se dépose dans le cyclohexane en cristaux rouge grenat F 122°. Trouvé % : C 78,63; H 5,53; N 15,00. Calculé % : 79,12; 5,49 et 15,38.

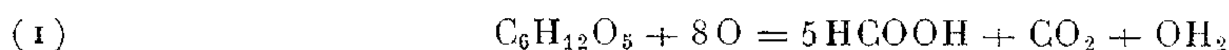
La copulation du sel de diazonium issu du *p*-aminostyrolène polymère avec l'α-naphtol, en présence d'un excès d'alcali, donne une liqueur rouge d'où l'acide chlorhydrique précipite une substance amorphe soluble dans l'éther. Le filtrat éthéré abandonne, par évaporation, une laque rouge aux reflets verts. En introduisant le diazoïque dans une solution alcoolique

d'α-naphtylamine on obtient un précipité foncé qui se dissout en grande partie dans l'alcool bouillant. Dans le filtrat alcoolique l'ammoniaque dilué produit un dépôt floconneux que l'on redissout dans l'éther. Par évaporation du solvant on obtient une laque rouge brun.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide periodique sur le quercitol.* Note de MM. **Paul Fleury, Jean-Émile Courtois** et **William C. Hammam**, transmise par M. Maurice Javillier.

Le comportement vis-à-vis de l'acide periodique du quercitol, qui est un désoxyinositol, a été étudié, en raison de la présence d'un chaînon CH_2 non porteur d'hydroxyle, comparativement à celui de l'inositol.

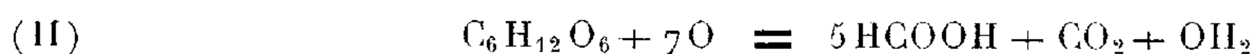
Lorsqu'on traite le quercitol (Q) par un excès d'acide periodique (PI) (soit 10 mol. de celui-ci pour 1 mol. de Q), on ne trouve pratiquement, *lorsque la réaction est terminée*, que de l'acide formique et du gaz carbonique. Et, du point de vue quantitatif, les résultats peuvent être représentés, *à la limite*, par la réaction suivante :



$$(1)\qquad C_6H_{12}O_5 + 8\,O = 5\,HCOOH + CO_2 + OH_2$$

L'étude cinétique de la réaction I révèle que celle-ci a lieu au moins en deux phases, la première très rapide, la seconde bien plus lente. L'acidité suit une marche grossièrement parallèle. Le gaz carbonique n'apparaît qu'après une longue phase de latence et se dégage ensuite régulièrement jusqu'à la fin.

Rappelons qu'avec l'inositol [1] la réaction, quoique moins nette au point de vue quantitatif, peut être représentée, également à la limite, par l'équation II.



$$(II)\qquad C_6H_{12}O_6 + 7\,O = 5\,HCOOH + CO_2 + OH_2$$

Malgré leur parenté évidente, malgré le fait qu'au point de vue cinétique elles présentent toutes les deux au moins deux phases, la première très rapide, la seconde très prolongée, ces deux réactions s'opposent par la marche du dégagement de CO_2. Pour l'inositol, CO_2 apparaît dès le début et, à $+30^\circ$, atteint plus de 95 % de sa valeur au bout de 4 h environ, tandis que pour le quercitol le dégagement de CO_2 ne commence à se manifester (à la même température) qu'au bout de 3 à 4 h pour se poursuivre parallèlement, à peu près, à la consommation de PI, pendant une huitaine de jours.

Ces faits imposent l'idée de la formation d'un produit d'oxydation intermédiaire, le dialdéhyde malonique. Cette hypothèse est appuyée sur les expériences ci-dessous menées parallèlement avec l'étude des réactions d'une solution aqueuse de dialdéhyde malonique (DAM).

---

(1) P. Fleury, G. Poirot et Mme Y. Fievet, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 664.

1° *Acidité formée.* — En suivant le développement de l'acidité en fonction du temps et en le comparant avec des déterminations quantitatives d'acide formique, on constate, dans la phase du début de l'oxydation de Q par PI, un écart très net, l'acide formique donnant des résultats inférieurs à ceux prévus par l'acidité dosée, comme s'il se formait transitoirement un autre corps acide. Or l'expérience montre que la solution aqueuse de DAM se comporte vis à vis de la phtaléine comme un acide monovalent.

2° *Action du diméthyl*-5,5 *cyclohexanedione* 1,3. — Il est possible d'obtenir, à partir du milieu contenant les premiers produits de la réaction de Q + PI, une combinaison de F 216° (au tube, sans correction) avec apparition, au cours de la condensation, d'une coloration orange intense. On obtient le même dérivé à partir du DAM avec la même coloration orangée.

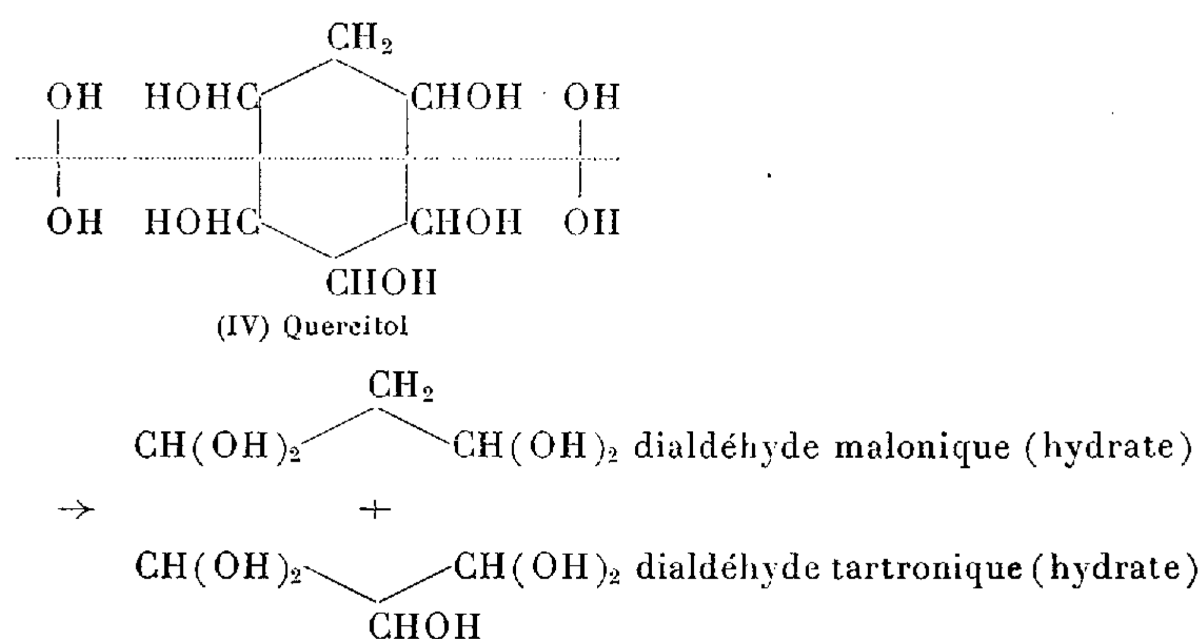
3° *Action de* PI. — PI attaque lentement les solutions aqueuses de DAM et, à côté de la formation d'acide formique, on observe précisément le dégagement lent de CO_2. Autant que le permet l'étude de ce composé instable, on peut à peu près représenter la réaction par l'équation :



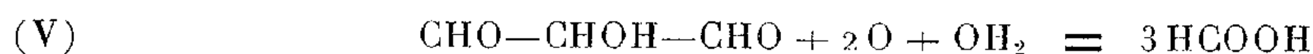
$$\text{(III)} \qquad CHO—CH_2—CHO + 4\,O = 2\,HCOOH + CO_2.$$

4° *Réaction au phloroglucinol-chlorhydrique de Kreiss.* — Cette réaction rouge intense est donnée par le DAM. On la retrouve également dans les solutions en évolution de Q + PI, avec le même spectre d'absorption dans les deux cas. En moins de 5 mn à 20°, la coloration formée correspond à environ 1 mol de DAM pour 1 mol de Q, avec une consommation de PI qui dépasse peu 2 mol. Tandis que se poursuit la consommation de PI, cette proportion, jugée d'après cette réaction de Kreiss, paraît se maintenir pendant près de 20 h et diminue ensuite lentement.

Cet ensemble d'observations concordantes permet d'admettre la formation très rapide, au cours de l'action de PI en excès sur 1 mol de Q, d'une mol de DAM avec réduction concomittante de 2 mol de PI. On peut représenter cette réaction par le schéma ci-dessous où PI est supposé intervenir sous forme HO—OH :

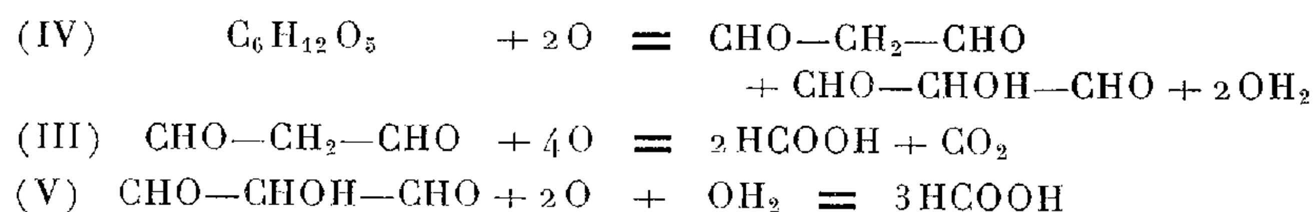


Ce DAM est ensuite oxydé lentement selon la réaction (III). Quant au deuxième fragment (dialdéhyde tartronique?), il est sans doute transformé rapidement en HCOOH selon le schéma classique de Fleury-Lange :



$$\text{(V)} \qquad CHO{-}CHOH{-}CHO + 2O + OH_2 = 3HCOOH$$

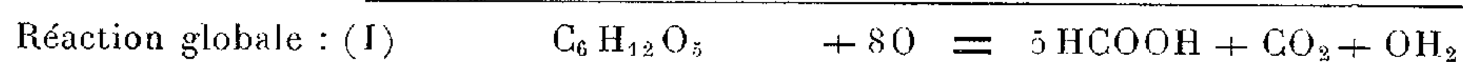
En résumé, les résultats de cette étude permettent de représenter d'une façon satisfaisante l'oxydation du quercitol par un excès d'acide periodique par l'ensemble des réactions rappelées ci-dessous :



$$\text{(IV)} \qquad C_6H_{12}O_5 + 2O = CHO{-}CH_2{-}CHO + CHO{-}CHOH{-}CHO + 2OH_2$$

$$\text{(III)} \qquad CHO{-}CH_2{-}CHO + 4O = 2HCOOH + CO_2$$

$$\text{(V)} \qquad CHO{-}CHOH{-}CHO + 2O + OH_2 = 3HCOOH$$



$$\text{Réaction globale : (I)} \qquad C_6H_{12}O_5 + 8O = 5HCOOH + CO_2 + OH_2$$

GÉOLOGIE. — *Le Kimméridgien dans l'Est du Bassin de Paris.* Note de M. **Pierre-L. Maubeuge**, transmise par M. Paul Fallot.

Le Kimméridgien, tel qu'il est envisagé par les géologues français, correspond en réalité à une partie seulement de l'étage représenté par le « Kimmeridge Clay » d'Angleterre. En effet, les « Calcaires du Barrois », du Portlandien selon la classification française, commençant habituellement avec la zone à *Gravesia gravesiana*, sont encore du Kimméridgien. Déjà, en 1872, Royer et Tombeck relevaient cette anomalie. Le tableau de Pringle et Pruvost, fait aussi état de ce fait (1924).

Seul le Kimméridgien au sens français (soit sensiblement le Kimméridgien inférieur) sera considéré ici.

Les travaux à son sujet sont rares. Si Buvignier, pour la première fois en a bien reconnu les termes constitutifs essentiels, surtout dans la partie médiane de la Meuse, il n'a pas établi l'extension continue de ses divisions dans tout l'Est du Bassin de Paris. D'ailleurs, des détails stratigraphiques importants lui ont échappé et les coupures paléontologiques précises manquent, vu l'époque. Royer et Tombeck ont abordé l'étage uniquement dans la Haute-Marne; contrairement aux autres niveaux, étudiés de manière précise, il semble bien que ces auteurs y ont ignoré certains horizons pourtant nets. Déjà Lemoine et Rouyer avaient formulé quelques réserves à ce propos. Et des études de terrain ont montré que l'un des profils, considéré comme classique par ces auteurs (route d'Harméville à Grand), est affecté d'ondulations, et coupé par des failles perturbant la succession normale.

Des deux études plus récentes publiées, la première [1] est une révision

[1] A. Durand, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2, 1932, p. 293-335 (bibliographie complète).

de faune, la seconde ([2]) ne donne qu'une coupe sommaire de la région de Pierrefitte-sur-Aire, signalant nettement un seul niveau de calcaires blancs.

Du point de vue cartographique, la confusion des niveaux de calcaires blancs du Kimméridgien avec ceux du Séquanien (1re et aussi 2e édition de la feuille de Bar-le-Duc, Carte Géologique au 80 000e; feuille de Wassy également) traduisent clairement les incertitudes des auteurs.

J'ai été amené à reprendre, ainsi, l'étude détaillée du Kimméridgien dans l'Est du Bassin de Paris, levant la plupart des profils visibles de la région depuis le Nord de Verdun, jusqu'à la vallée de la Marne, un peu au Nord de Chaumont.

Une Note antérieure ([3]) m'a permis de préciser l'allure du contact Séquanien-Kimméridgien en Lorraine centrale. Je puis ajouter maintenant, qu'à des légers détails près, la succession constatée alors est valable dans toute cette étendue parcourue actuellement. En outre, la découverte de *Rasenia cymodoce* avec *Pictonia Baylei* immédiatement au-dessus du Séquanien, montre que l'existence de deux zones paléontologiques distinctes à la base du Kimméridgien est douteuse; les deux formes caractéristiques existent donc en Lorraine, ce qui est un fait nouveau. En outre, je puis préciser, malgré la rareté remarquable des Ammonites dans le Séquanien, que la zone terminale de cet étage (à *Ringsteadia anglica*) existe certainement dans la région étudiée; en effet, en limite méridionale, un unique *Ringsteadia frequens Salfeld* a été trouvé dans l'Aube, d'après les figurations de de Lorriol, Royer et Tombeck.

Du Nord de Verdun au Nord de Chaumont, il m'est apparu que le Kimméridgien pouvait admettre partout les divisions suivantes : de haut en bas : 1° « Marnes et marno-calcaires à *Exogyra virgula* supérieurs », avec passées bitumineuses au sommet, riches en Vertébrés. (puissance 45 m environ; toutes les puissances sont prises en Lorraine centrale); 2° Montrant partout un *passage continu* à l'assise supérieure, viennent les « Calcaires blancs supérieurs » faiblement marneux (10 m environ); 3° « Marnes à *Exogyra* moyennes » (une quinzaine de mètres); 4° « Calcaires blancs inférieurs » (une douzaine de mètres), terminés partout par une surface taraudée, *portant un conglomérat* à éléments souvent glauconieux en surface. La surface érodée montre constamment des traces caractéristiques de *Rhizocorallium*, genre jamais signalé dans le Jurassique moyen et supérieur du Bassin de Paris; 5° « Marnes à *Exogyra* inférieures » (une douzaine de mètres); 6° Les « calcaires rocailleux à *Rasonia cymodoce* » (une douzaine de mètres), terminés *partout* par une surface d'érosion *portant* souvent *un conglomérat* à éléments encroûtés de glauconie.

([2]) H. Joly, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° 197, 39, 1938, p. 52-53.

([3]) P.-L. Maubeuge, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1908-.

On constate ainsi l'existence dans le Kimméridgien de l'Est du Bassin de Paris, de trois niveaux marneux et de trois niveaux calcaires. Les surfaces érodées et conglomérats, jamais encore signalés, fournissent des repères pratiques précieux. La distinction entre les deux niveaux de calcaires blancs est rendue aisée par l'existence de la surface taraudée au sommet des seuls « Calcaires blancs inférieurs ».

Les niveaux 6, représentent la zone à *R. cymodoce* et *Pictonia baylei*; 5 (?) et 4, la zone à *Pararasenia mutabilis*; 3, la zone à *Aulacostephanus yo* ?; 2 et 1, la zone à *Aulacostephanus pseudomutabilis*. Sauf *A. yo*, les espèces indices ont été trouvées chacune une fois *in situ*. Les trouvailles d'Ammonites caractéristiques sont trop peu nombreuses pour permettre actuellement de définir des limites de zones très précises. Par contre, on peut noter que si les *Aulacostephanus* existent dans ces niveaux 5 à 1, seuls les 3 et 5 livrent des *Aspidoceras* en abondance, avec de rares spécimens à la base de 1. Les calcaires blancs ont donné uniquement des *Aulacostephanus* ou *Pararasenia*. Les surfaces taraudées, par leurs extensions continues impliquent des mouvements relatifs des eaux et des lignes de rivages, et non des ravinements sous-marins; de tels mouvements ne peuvent s'expliquer que par des phases épirogéniques. Celles-ci doivent d'ailleurs coïncider avec les limites paléontologiques, chaque surface érodée marquant une limite de zone.

Quant aux deux zones d'*Aspidoceras* utilisées jusqu'ici : *A. caletanum* au sommet, *A. Lallieri* et *orthocera* à la base, elles ne semblent pas de valeur rigoureuse ni utilisables pour une échelle standard européenne.

GÉOLOGIE. — *Sur deux indices à molybdénite et scheelite en Corse occidentale.* Note (*) de MM. **Jacques Geffroy, Pierre Le Goff** et **Pierre Routhier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La seule occurence connue de molybdénite en Corse était celle que A. Lacroix mentionne « dans un filon de quartz, entre Calvi et Argentella » (*Minéralogie de la France et de ses colonies*, t. II, p. 464). Nous avons trouvé ce minéral en deux points nouveaux voisins de la côte ouest : à *l'Ile-Rousse* et à *Prunelli* (à 10 km environ au Nord-Est de Cargèse). Dans les deux cas, la molybdénite s'associe à la *scheelite*, qui n'avait jamais encore été signalée en Corse.

A l'*Ile-Rousse*, un premier indice se situe à 1 km au Sud-Ouest du port, en bordure de la route qui longe la base Est de la colline du Sémaphore. Une veinule quartzeuse de 1 cm recoupe le granite porphyroïde. Une des

---

(*) Séance du 24 janvier 1955.

épontes est contiguë à une petite enclave mélanocrate à andésine, orthose et biotite abondante, avec sphère et apatite. Au contact du filonnet, cette roche se charge de quartz, d'épidote et de chlorite. Celle-ci, très pléochroïque, épigénise la biotite. Mais elle existe aussi en agrégats palmés, associés aux minerais du filonnet. Ceux-ci se concentrent au voisinage de l'enclave. Il s'agit de *molybdénite* et de *scheelite*, dont les éléments atteignant 1 cm, se moulent ou se pénètrent mutuellement dans le quartz. En section polie, on observe de plus des plages minuscules de *chalcopyrite*, à bordure de covellite.

Des filonnets analogues existent dans la tranchée du chemin de fer, à l'Ouest de la gare de l'Ile-Rousse. Il n'y a pas ici d'enclave mélanocrate au contact des minerais.

Tous ces indices de l'Ile-Rousse constituent des « *gites de transition* », pneumatolytiques à catathermaux. L'association scheelite-chlorite est significative à cet égard.

A *Prunelli*, les deux minéraux sont des constituants accessoires d'un gîte cupro-zincifère qui a donné lieu à des travaux de recherche sur la rive droite du Lomberlaccio, à 5 km en amont de Revinda. Une des fouilles a exploré un amas minéralisé, dont la puissance atteint 1,50 m. Allongé suivant une direction est-ouest, observable sur 15 m environ, il semble limité dans les deux sens par deux plans tectoniques orientés nord-sud avec pendange de 45° ouest environ.

Il n'y a pas d'éponte nette. Dans l'axe de l'amas, dominent des minerais, parfois quartzeux, criblés de grenat rose, avec sulfures massifs (pyrite, chalcopyrite et blende dominantes). Ces minerais passent au granite normal par une zone où les sulfures se raréfient et où la magnétite est visible. Les phénocristaux de feldspath, souvent jointifs, sont transformés en *amazonite*. Bref, la minéralisation semble s'être installée surtout par métasomatose. En groupant et en interprétant les observations en lame mince et en section polie, on peut distinguer :

A. *Les roches remplacées.* — Il s'agit le plus souvent de granite porphyroïde à orthose, quartz et biotite. Mais une lame de la « zone de passage » montre des éléments résiduels de plagioclase (indéterminable) et de hornblende. Il y avait probablement là une enclave mélanocrate. Tous ces matériaux sont corrodés au contact des minerais ou du quartz associé. Les feldspaths, séricitisés, sont recoupés par des veinules d'épidote. L'amphibole, la biotite, sont chloritisées.

B. *La minéralisation et ses satellites.* — En voici les constituants, dans leur ordre apparent de succession : *Spinelle vert* (hercynite ou pléonaste), *spessartite* ([1]), *magnétite, scheelite et molybdénite, chlorite*, très abondante,

([1]) Déterminée optiquement par G. Branche.

blende, marmatite à émulsion de chalcopyrite, *chalcopyrite* à « croix de blende », *galène.* Il y a un peu d'*hématite* et de *fluorine.* La première semble précoce, la seconde tardive.

La *molybdénite*, abondante, apparaît partout : dans les minerais massifs de l'axe, dans la zone de passage, en placages de grandes lames dans les fissures du granite à amazonite. La *scheelite*, en éléments de 1 mm au plus, n'a été vue que dans la zone de passage, en relation avec les vestiges mélanocrates signalés plus haut.

L'association scheelite-grenat pourrait évoquer, pour le gîte de Prunelli, un type pyrométasomatique. Mais ce grenat (spessartite et non grossulaire) accuse plutôt des caractères pegmatitiques, de lignée granitique. Avec le spinelle vert, il est lié, sans cataclase, aux minerais, et à leur gangue chlorito-quartzeuse. Il s'agit encore d'un « *gîte de transition* », mais dont le type thermique très élevé domine le tableau.

Conclusions. — Les deux indices, de l'Ile-Rousse et de Prunelli, n'ont peut-être aucun intérêt pratique. Mais ils contribuent à donner une idée plus précise de la métallogénie du grand batholithe hercynien corse. Entre le Cap Corse et le Golfe de Sagone, deux catégories de gîtes de haute température recoupent les granites ou les schistes métamorphiques :

1° *Gîtes catathermaux à mispickel*, avec souvent chalcopyrite, blende et galène : filons de *Lozari*, de *Bocca Bassa*, de *Serriera* (que nous avons repéré en 1954 dans le placage schisteux, immédiatement au Sud de l'agglomération).

2° « *Gîtes de transition* », parfois cuivreux, à *molybdénite, scheelite et chlorite*, avec peut-être localisations « topominérales » sur d'anciennes enclaves mélanocrates. Ces racines intragranitiques de « gîtes de coupoles » laissent supposer que le niveau d'érosion s'éloigne peu du toit du batholite, dont la côte actuelle suit peut-être partiellement le contour.

Sur le même niveau d'érosion se surimposent dans le granite des filons de type *méso ou épithermal* (filon plombeux à gangue fluo-barytique de Monticello). Ils semblent liés à des centres d'émission profonds et tardifs [2]. Une étude pétrographique et tectonique de la région, actuellement en cours, permettra peut-être de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

---

[2] Le gîte plombeux d'Argentella, encaissé lui aussi dans le granite, est très différent : la paragenèse comprend pyrite, galène très argentifère, blende noire à émulsion de chalcopyrite, dans une gangue chloriteuse. Le type est au moins *mésothermal*. Nous rattachons ce gîte, comme les types de haute température définis plus haut, à une métallogénie précoce, liée à l'évolution des parties hautes du batholite.

MÉTÉOROLOGIE. — *L'angle du vent et des isobares dans les basses couches de l'atmosphère.* Note de Mlle **Maud Bayardelle** et M. **Jean Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

L'angle du vent et des isobares dans les anticyclones océaniques est en moyenne d'environ 4° au point 44° N, 41° W, et 12° au point 35° N, 48° W. Il dépend notablement de la direction du vent ; les auteurs émettent l'hypothèse que cette influence est due à l'orientation des courants océaniques.

La mesure de l'angle du vent et des isobares ne peut se faire facilement dans les régions océaniques où les observations sont peu nombreuses, par suite de l'imprécision locale qui règne sur le champ de pression. Mais comme la direction du vent dans l'atmosphère libre varie linéairement avec l'altitude, il est possible, par une simple extrapolation, de déterminer la direction qu'aurait le vent géostrophique au niveau de la surface si les effets du frottement n'existaient pas ; c'est-à-dire la direction des isobares.

Cette méthode, déjà utilisée par l'un de nous [1] pour la mesure de l'altitude de la base de l'atmosphère libre, a été appliquée aux sondages de vent effectués par deux navires météorologiques stationnaires de l'Atlantique Nord appelés respectivement point D (44° N, 41° W) et point E (35° N, 48° W), en vue de déterminer l'angle du vent et des isobares dans les situations anticycloniques.

Après avoir éliminé toutes les situations où la proximité d'une surface frontale rendait impossible l'application des équations du vent géostrophique, et d'autre part tous les cas où la vitesse du vent en surface était inférieure à 3 m/s, pour lesquels l'imprécision de mesures de direction peut être notable, nous avons retenu 117 séries de mesures pour le point E et 58 pour le point D.

Pour chaque sondage nous avons calculé à chaque niveau z les composantes de la vitesse du vent (u, dans la direction tangente à un parallèle et dirigée vers l'Est, et v, dans la direction tangente à un méridien et dirigée vers le Nord). La valeur moyenne de ces composantes figure dans le tableau suivant.

	Point D.		Point E.	
z (m).	u_m (m/s).	v_m (m/s).	u_m (m/s).	v_m (m/s).
0	6,35	3,45	1,90	3,45
305	8,15	3,60	2,55	3,30
610	9,30	3,65	3,05	3,05
1 220	10,50	3,40	3,70	2,95
1 830	–	–	4,20	2,75

(1) J. Roulleau, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 813 et 235, 1952, p. 664.

Nous avons vérifié, à l'aide des valeurs moyennes des gradients thermiques horizontaux, que l'équation du vent thermique est très convenablement vérifiée à partir de 600 m pour le point D et de 1200 m pour le point E. La direction, définie par arc tg v_m/u_m varie bien linéairement avec l'altitude, et on trouve que l'angle α_0 du vent et des isobares déterminé par la méthode indiquée ci-dessus a pour valeur

Point D : $\alpha_0 = 4^\circ \pm 1^\circ,5$;
Point E : $\alpha_0 = 12^\circ \pm 1^\circ$.

Il a été possible de séparer les cas correspondant aux directions les plus fréquentes comprises dans les secteurs 150°-210° et 240°-300°, les angles étant comptés à partir du Nord en tournant vers l'Est.

On constate des différences très notables dans la valeur de α_0 suivant la direction du vent.

			α_0
Point D :	Direction moyenne,	210°.......	$14^\circ \pm 3^\circ$
	»	270°.......	$4^\circ \pm 3^\circ$
Point E :	»	200°.......	$12^\circ \pm 2^\circ$
	»	275°.......	$5^\circ \pm 2^\circ$

On peut expliquer cette influence en admettant que le frottement de l'air sur la surface des mers est minimum quand le vent et le courant sont parallèles. La direction moyenne des courants océaniques est voisine de 260° pour le point D, et de 300° pour le point E. Cependant les valeurs instantanées de la direction des courants étant très mal connues, il ne nous a pas été possible de comparer α_0 aux courants océaniques moyens établis par situations anticycloniques, et cette explication ne peut être considérée que comme hypothétique.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Modifications de la réfraction astronomique par les facteurs météorologiques.* Note de MM. **Paul Queney** et **Louis Arbey**, présentée par M. André Danjon.

La réfraction astronomique est calculée en faisant l'hypothèse que les surfaces d'égal indice sont horizontales, d'où il résulte en particulier qu'elle ne comporte pratiquement pas de variation d'azimut. Cependant il n'est pas douteux que les divers mouvements ou perturbations de l'atmosphère peuvent produire une inclinaison notable de ces surfaces, que l'on peut déterminer assez exactement aujourd'hui à partir des données météorologiques, et par suite il est intéressant d'en déduire la modification qui en résulte pour la réfraction, modification que nous appellerons « réfraction additionnelle ».

L'assimilation de cette dernière à une perturbation permet de la calculer facilement en partant de l'équation vectorielle suivante déduite directement des lois ordinaires de la réfraction, et qui constitue une équation intrinsèque des

rayons lumineux monochromatiques :

$$\frac{d}{ds}\left(n\vec{K}\right) = \overrightarrow{\nabla n}, \tag{1}$$

où s désigne une abscisse curviligne du point courant M sur le rayon, $\vec{K}$ le vecteur unitaire tangent au rayon en M dans le sens des s croissants, n la valeur de l'indice et $\overrightarrow{\nabla n}$ celle de son vecteur gradient au même point. Nous désignerons en outre par O le point où le rayon atteint le sol, et par n_0 et $\vec{K}_0$ les valeurs correspondantes de n et $\vec{K}$. Par intégration de (1) le long du rayon entre O et la limite supérieure de l'atmosphère, où $n = 1$, on obtient d'abord une formule donnant la variation $\Delta\vec{K}$ de $\vec{K}$ entre ces deux niveaux, c'est-à-dire la réfraction totale du rayon. La méthode des perturbations conduit à poser ensuite $\Delta\vec{K} = \Delta\vec{K}' + \vec{k}$, où $\Delta\vec{K}'$ représente la réfraction astronomique, correspondant à l'hypothèse où le gradient horizontal $\overrightarrow{\nabla_{\text{H}} n}$ est nul, et l'on en déduit ainsi que $\vec{k}$, représentant la réfraction additionnelle sous forme vectorielle, a une projection horizontale donnée pratiquement par la formule très simple

$$\vec{k}_{\text{H}} = \frac{\vec{r}}{\cos z_0}, \tag{2}$$

avec

$$\vec{r} = \int_0^{h_1} \overrightarrow{\nabla_{\text{H}} n}\, dh \quad \text{(intégration le long du rayon)}, \tag{3}$$

où h désigne l'altitude au-dessus de O, h_1 l'épaisseur de l'atmosphère, et z_0 la distance zénithale du rayon en O. Donc tout se ramène au calcul de $\vec{r}$, et comme ce vecteur horizontal peut avoir une orientation quelconque on voit que *la réfraction additionnelle comporte en général une correction d'azimut δa du même ordre de grandeur que la correction de distance zénithale δz*, leurs valeurs en radians étant données par les formules suivantes déduites de (2) :

$$\delta z = r\,\frac{\cos(\theta - a_0)}{\cos^2 z_0}; \tag{4}$$

$$\delta a = r\,\frac{\sin(\theta - a_0)}{\sin z_0 \cos z_0}, \tag{5}$$

où r est la grandeur du vecteur $\vec{r}$, θ son azimut, et a_0 l'azimut du rayon lumineux au point O.

Ces formules nous ont montré que r pouvait atteindre $0'',4$, et que la contribution due aux perturbations locales de température ou d'humidité ayant leur siège près du sol était probablement prépondérante en général.

Dans le cas où ce sont des facteurs d'assez grande échelle qui prédominent,

la réfraction additionnelle possède d'ailleurs une propriété remarquable que l'on déduit immédiatement des formules (2) et (3) : en effet dans ce cas $\vec{r}$ est pratiquement indépendant de la direction du rayon lumineux (sauf si celui-ci est très voisin de l'horizon), donc $\vec{k}_{\text{II}}$ est indépendant de l'azimut a_0. En conséquence dans toute série d'observations faites à z_0 constant (observations des hauteurs égales) la réfraction additionnelle se traduit sur la sphère céleste par un simple décalage uniforme correspondant à un déplacement du zénith dans la direction $\vec{r}$, et la valeur en radians de ce déplacement est $r/\cos^2 z_0$. D'autre part la formule (5) indique que dans les observations méridiennes il y a une « réfraction latérale » variant en raison inverse de sin $(2z_0)$ (donc minimum pour $z_0 = 45°$), sauf dans le cas particulier où le vecteur $\vec{r}$ est parallèle au méridien.

Or, ces divers résultats, y compris l'ordre de grandeur des écarts, semblent pouvoir rendre compte de certaines anomalies constatées à l'Observatoire de Paris.

En conclusion, il paraît indispensable de tenir compte de la réfraction additionnelle dans toutes les mesures de grande précision, si l'on veut pouvoir en tirer des résultats ayant une signification physique certaine.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur une influence lunaire relative à l'ionisation maximum de la couche ionosphérique E.* Note (*) de M. **Ewald Harnischmacher**, présentée par M. Jean Cabannes.

Après avoir dissocié l'influence saisonnière et l'activité solaire ainsi que l'équation du temps on obtient une influence lunaire de 1 % centrée sur la pleine lune.

Une composante lunaire a été mise en évidence pour un certain nombre de caractéristiques de l'ionosphère, par exemple la hauteur de la couche E ([1]), celle du centre de la couche F_2 ([2]) et l'ionisation maximum de la même couche ([3]). Nous avons pu mettre en évidence cette influence également pour l'ionisation maximum de la couche E.

Celle-ci est mesurée par la fréquence critique f_0E. Nous avons pu montrer ([4]) avec Waldmeier ([5]) que f_0E n'obéit pas à la loi théorique

(*) Séance du 3 janvier 1955.

([1]) E. V. Appleton et K. Weekes, *Nature*, 142, 1938, p. 71.

([2]) R. Eyfrig, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 736.

([3]) O. Burkard, *Journ. Géophys. Res.*, 53, 1948. p. 273.

([4]) *Deutsche Luftfahrtforschung*, U. M., 827, 1944.

([5]) *Helv. Phys. Acta*, 17, 1944, p. 168.

$\cos^{1/4}\chi$ (χ la distance zénithale du Soleil). Nous avons trouvé

$$f_0 E = K \cos^n \chi,$$

où K et n dépendent de la latitude ainsi que du cycle solaire. Les expressions empiriques que nous avons indiquées antérieurement ([6]) ont été confirmées entre temps par les mesures postérieures à 1944 obtenues par les stations suivantes : Huancayo, Watheroo, Great Baddow-Slough, Kochel-Fribourg, Dakar, Nha-Trang et Djibouti.

Notre méthode consiste à chercher d'abord le centre de symétrie de la courbe représentant la variation médiane journalière d'un mois ; il peut être obtenu à 2 ou 3 mn près. Cette valeur correspond à midi vrai, le décalage par rapport à midi moyen est donné par l'équation du temps. La variation saisonnière du décalage doit donc correspondre à la variation de l'équation du temps. Une station donnant des résultats aberrants ne peut pas être utilisée. Il existe encore un décalage constant qui est dû à la différence entre l'heure d'observation et l'instant où l'ionosonde passe par la fréquence critique f_0E. A l'aide des valeurs publiées de f_0E nous avons pu mettre en évidence des changements relatifs aux observations de quelques stations, résultats confirmés par la suite. La symétrie de la variation journalière est donc un élément très précieux pour le contrôle des stations ionosphériques.

Les valeurs de K et de n sont obtenues graphiquement à l'aide des valeurs de χ inférieures à 70°. L'influence de l'équation du temps est éliminée de nos résultats.

Il existe une petite influence saisonnière qui est de l'ordre de 2 % pour K. L'influence de la colatitude et celle du cycle solaire sont plus importantes. Pour chaque station nous éliminons l'influence saisonnière et nous réduisons à une activité solaire moyenne.

Après avoir éliminé toutes ces influences il subsiste encore une variation de K qui est de l'ordre de ± 2 %. Cette variation irrégulière au premier abord est effectivement systématique, elle semble être fonction de la phase lunaire. Déjà par une simple classification des mois en quatre catégories suivant la phase lunaire nous obtenons à l'aide de la moyenne de quatre ans d'observation et de six stations une simple variation lunaire centrée sur la pleine Lune et dont l'amplitude est 1 %.

L'influence est nettement visible pour chacune de nos stations mais les phases semblent être variables d'une station à l'autre. Les différentes amplitudes sont indiquées sur le tableau suivant.

Une influence semblable, centrée aussi sur la pleine Lune, existe pour n

---

([6]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1301.

		Huancayo.	Watheroo.	Kochel.	Fribourg.	Dakar.	Slough, Gr. Baddow.
Amplitude.	K (°/₀₀)....	12	15	2	4	3	11
	n (°/₀₀)....	10	4	14	4	−10	14

La discussion générale des mesures nous montre que l'on peut négliger l'influence de la rotation solaire.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la circulation des eaux marines et des eaux phréatiques continentales dans les plages des mers à marées.* Note (*) de M. **Claude Delamare Deboutteville**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons étudié dans une précédente Note [1] la modalité des échanges hydrologiques entre la mer et le continent sous les plages méditerranéennes. Ces conditions, relativement simples, ne s'observent plus dans les mers à marées, le problème étant fortement compliqué du fait du déplacement continuel du niveau de la mer.

Nos observations ont été effectuées dans le Golfe de Gascogne, depuis Saint-Jean-de-Luz jusqu'à la pointe de Grave, en collaboration avec Sebastian A. Gerlach. Les faits que nous allons exposer recoupent parfaitement les observations effectuées par ce dernier auteur sur les côtes frisonnes allemandes [2] dans une mer à marées faibles.

La coupe d'une plage peut se schématiser ainsi : les dunes descendent sur la plage haute par un talus abrupt, puis la pente devient relativement douce pour s'incurver légèrement un peu au-dessous du niveau supérieur des hautes mers moyennes de vives-eaux, déterminant ainsi un sillon plus ou moins profond, plus ou moins régulièrement interrompu selon la direction des houles dominantes, sillon que l'on appelle la bâche littorale (*baïne* dans les Landes, *Hochwanne* des allemands); au-delà de ce sillon la plage descend progressivement jusqu'à la limite de l'estran pour aborder le plateau horizontal, plus ou moins vaste, qui ne découvre qu'au-delà des basses mers moyennes de mortes-eaux.

Nous faisons abstraction ici de toutes les biocénoses, plus ou moins importantes, certaines fort intéressantes, qui peuplent les diverses bandes de la plage haute : *sables à Haustorius*, *sables à Bledius*, *sables à Cyanophycées*, *sables à bactéries rouges*, etc., la plupart de ces milieux étant humides (eau pendulaire ou capillaire) mais non parcourus par de l'eau libre.

Du point de vue des eaux souterraines, qui nous intéressent seules ici, le débit des eaux phréatiques continentales sera essentiellement variable.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 460.

(2) S. A Gerlach, *Z. Morph. u. Ökol. Tiere*, **41**, 1953, p. 411-512.

Si la marge continentale est soutenue par des bancs de sols fossiles ou d'alios, la discontinuité produira un ruissellement sur la plage haute. Le niveau des eaux phréatiques douces sous la plage haute sera essentiellement fonction des caractéristiques du sable et des sédiments conjoints, d'où découle directement le pouvoir filtrant de la plage. Le niveau interne de la plage sera donc situé plus ou moins haut, d'une plage à l'autre, par rapport au niveau moyen des basses mers de mortes-eaux. En général, il se rapprochera cependant plus ou moins de ce dernier, que nous choisissons donc comme repère morphologique.

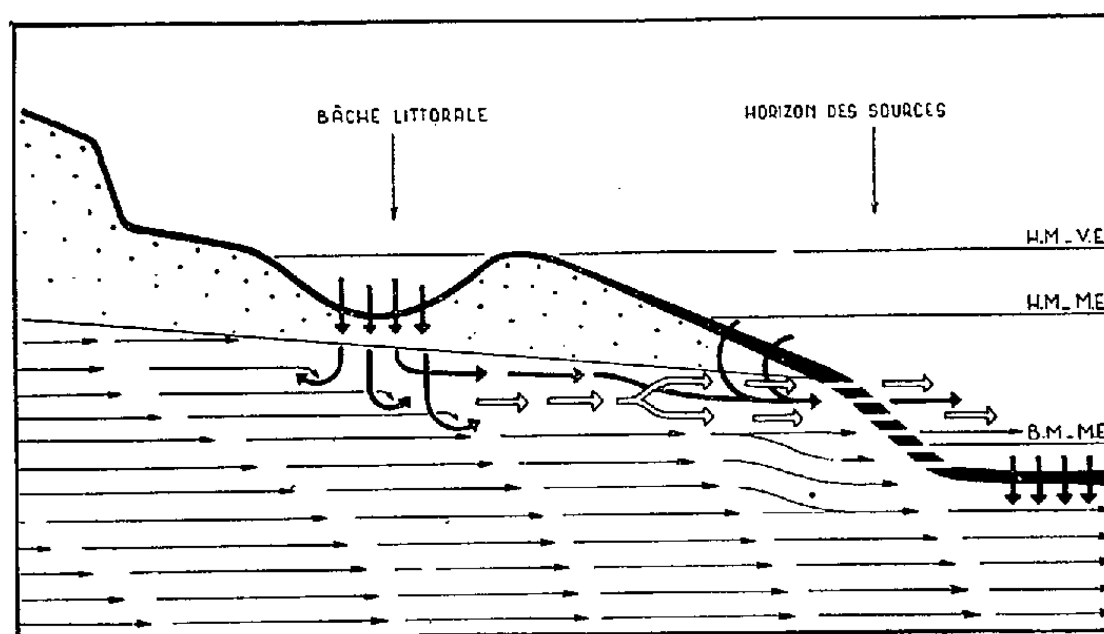


Fig. 1. — Circulation de l'eau dans la plage d'une mer à marées. Les flèches noires épaisses schématisent les eaux marines, les flèches noires minces étant réservées aux eaux phréatiques douces et les flèches creuses aux eaux souterraines littorales de mélange.

A marée haute, l'eau de mer descend au travers du sable pour se mélanger aux eaux d'origine continentale, les deux bandes d'alimentation maximale étant, d'une part la bande de plage comprise entre les basses mers de mortes-eaux et les hautes mers de mortes-eaux puisqu'elle est ennoyée d'une façon plus constante, d'autre part les vastes cuvettes situées dans la bâche littorale, puisque l'eau y reste emmagasinée à marée descendante.

Atteignant le niveau d'eau interne, il semble que les diverses eaux ne se mélangent que très imparfaitement, gardant une relative autonomie ainsi qu'on peut l'observer dans la mer elle-même. Prises par le courant des eaux phréatiques, elles se mélangent plus ou moins tangentiellement pour aller percoler, en partie tout au moins, au voisinage de la ligne de rebroussement de la plage basse, formant ce que nous appelons l'*horizon des sources* (*Quellhorizont* des Allemands).

Une grande partie des eaux souterraines ne prend pas ce chemin et doit aller percoler fort loin de là, aux niveaux du prisme littoral situés sous la ligne des plus basses mers de vives-eaux, zone encore inexplorée de ce point de vue.

Du point de vue biologique, il résulte des considérations précédentes

que la faune typiquement souterraine littorale, dont nous avons démontré par ailleurs qu'elle a besoin, écologiquement et historiquement, d'un large gradient des divers facteurs ([3]), ne se trouve qu'au voisinage de l'équivalent de la zone de mélange d'une mer sans marées. On peut donc la trouver soit en creusant au niveau de la bâche littorale, zone où l'on atteint plus facilement le niveau interne, soit en effectuant des prélèvements au niveau de l'horizon des sources. Dans ce dernier milieu cependant sa présence sera largement occultée par la présence de très nombreuses formes benthiques spécialisées, faisant de ce niveau un équivalent partiel de la zone aux Otoplanides des mers à faibles marées ou sans marées. Dans ces deux positions limites, et selon les modalités que nous venons de décrire, nous avons toujours trouvé le Mystacocaride *Derochelocaris Remanei biscayensis* Delamare, excellent indicateur des eaux souterraines d'ambiance marine.

Plus bas il semble que l'on ne puisse pas trouver la faune souterraine littorale avant d'atteindre la limite extrême de la zone intercotidale. La présence quasiment généralisée d'un horizon sapropélien faible, sur les bancs de sable découverts à marée basse, est probablement responsable de cette absence.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation d'organes par le tissu cambial d'*Ulmus campestris *L. et de* Betula verrucosa *Gaertn. cultivés* in vitro. Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Philibert Guinier.

1. *Ulmus campestris L.* — La formation de bourgeons par le tissu cambial d'*U. campestris* cultivé *in vitro* avait été observée pour la première fois par R. J. Gautheret ([1]). Dans des travaux plus récents ([2]), j'avais étudié l'influence de la saison de prélèvement ainsi que l'action du méso-inositol et de l'adénine sur ce phénomène. Toutefois ces recherches portaient exclusivement sur le premier isolement. Il est à noter que ces explantats ne forment jamais de racines.

Dans une nouvelle série d'expériences j'ai pu parvenir à repiquer le tissu de cette essence. La souche ainsi isolée a déjà été repiquée sept fois. Le milieu utilisé pour l'entretien de cette souche a la composition suivante : Knop dilué de moitié, solution de Berthelot, modifiée suivant Gautheret, 10 gouttes par litre; glucose 2% ou saccharose 3% ; aneurine 10^{-6}, pantothénate de calcium 5.10^{-7}, biotine 10^{-7}, méso-inositol 10^{-4}, acide α-naph-

([3]) *Vie et Milieu*, 4, 1953, n° 3, p. 321-380.

([1]) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 632.

([2]) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 529 et **233**, 1951, p. 815.

tyl-acétique 10^{-6}. L'acide indol-β-acétique, même à 10^{-5}, ne permet pas le développement de ce tissu.

La structure du tissu est très particulière. Il est formé de nodules disjoints de 2 mm de diamètre environ. La partie centrale de chaque nodule est formée d'un parenchyme cohérent, à cellules isodiamétriques. La zone périphérique est formée de cellules géantes disjointes de forme variable, souvent allantoïde. Tous ces nodules n'adhèrent entre eux que grâce à la présence d'un mucilage et l'ensemble a la consistance d'une bouillie. Pour repiquer ce tissu, il suffit d'en prélever de petites masses au moyen d'une anse de platine.

Au premier repiquage, il apparaît de nombreuses racines. Jusqu'au troisième repiquage, les racines se forment en abondance, puis, aux repiquages suivants, elles se raréfient et n'apparaissent plus que sporadiquement à partir du cinquième repiquage. Par contre, aucun bourgeon n'est apparu, même sur des milieux contenant de l'adénine.

2. *Betula verrucosa* Gaertn. — Ce tissu se repique aisément à partir des cals formés par les explantats prélevés sur l'arbre en mai-juin (méthode de Gautheret). Ces explantats ne forment pas de racines.

La souche isolée a été repiquée trois fois sur le même milieu que celui indiqué ci-dessus pour l'Orme. La croissance du tissu de Bouleau est très vigoureuse, plus rapide que celle du tissu de Châtaignier ([3]). Il se présente sous forme de masses mamelonnées blanches ou légèrement ambrées, de consistance assez ferme. A l'examen anatomique on y distingue aisément des éléments rectilignes de zones génératrices, mais il ne se forme que de très rares cellules lignifiées. Au premier repiquage la moitié environ des cultures produisent des racines. Cette propriété semble se maintenir inchangée lors des repiquages suivants.

Dans ces deux exemples on constate donc que des tissus qui ne forment pas de racines lors de leur prélèvement sont capables d'en émettre après repiquage. Par contre, le tissu d'Orme perd dès le premier repiquage la faculté de former des bourgeons.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytologique du point végétatif de* Pinus maritima. Note (*) de Mme **Arlette Guerindon**, transmise par M. Pierre Dangeard.

L'apex des plantules de *Pinus maritima* dans lequel nous avons déjà pu mettre en évidence un anneau initial ([1]), se présente dès le début de

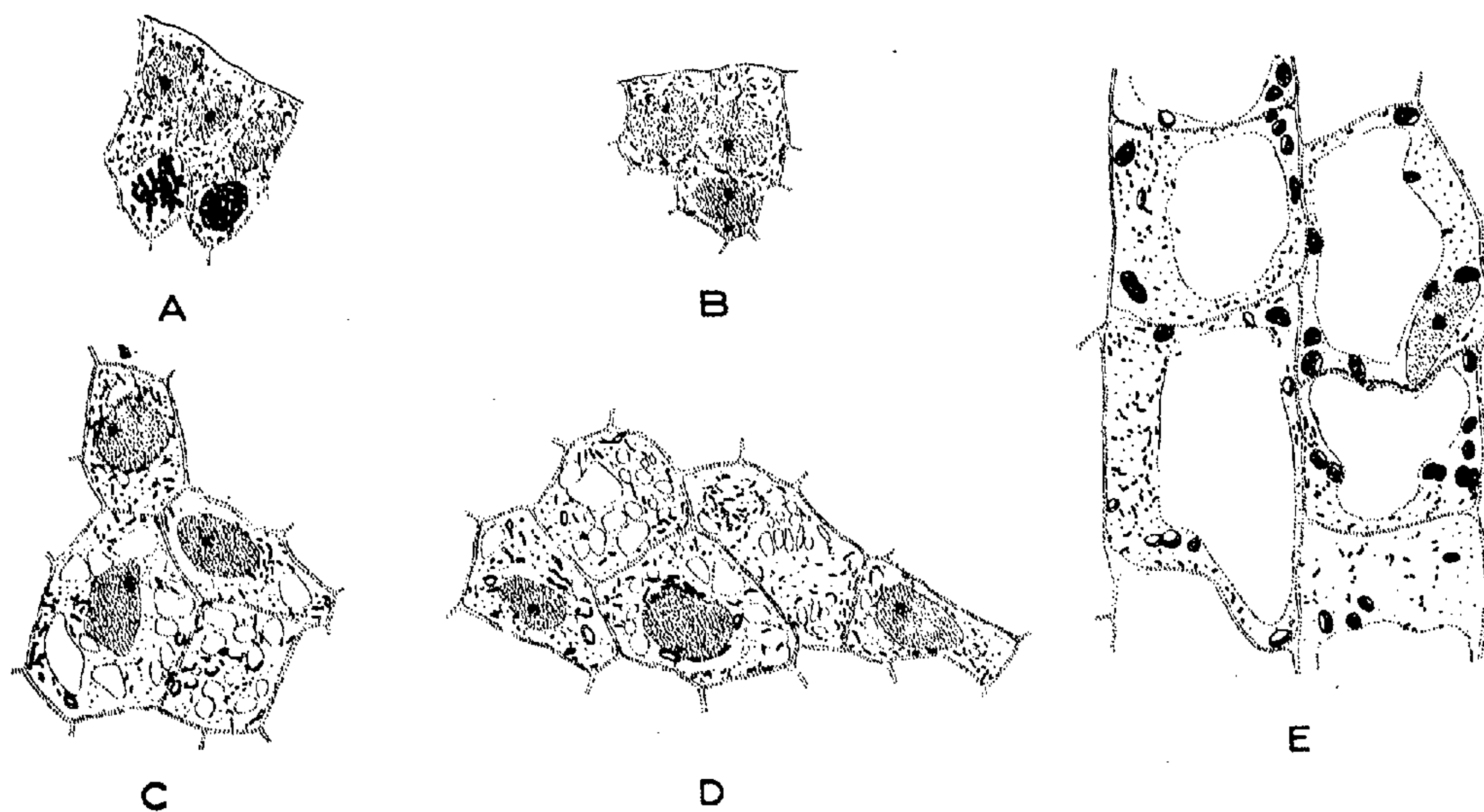
([3]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1080.

(*) Séance du 24 janvier 1955.

([1]) A. Guerindon, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1526.

la germination sous la forme d'un dôme convexe. Comme divers auteurs l'ont observé chez d'autres Gymnospermes, l'assise superficielle peut être le siège à la fois de mitoses anticlines et périclines. Elle participe d'une manière active à l'édification des organes foliaires et ne peut être assimilée, comme chez les Dicotylédones, à une assise épidermique qui se modèle sur le nouvel organe en voie de formation. On ne peut non plus penser que l'initiation foliaire est essentiellement « épidermique » comme chez *Triticum vulgare* (2) car la deuxième assise participe également à cette initiation.

Nous avons effectué une étude cytologique des différentes régions de l'apex de plantules de 100 mm de longueur, dans le but de préciser l'activité de ces divers territoires en même temps que leur répartition. Chez ces plantules, la topographie du point végétatif se présente de la manière suivante : une partie apicale, peu saillante et sans prolifération surmonte une zone annulaire organogène et une région centrale d'accumulation de tanins; au-dessous de cette dernière est situé le méristème médullaire. Dans ces divers territoires, l'état des noyaux, celui du chondriome et l'aspect du vacuome ont été observés (*fig.* 1).



Cellules des différents territoires d'un apex de plantule de Pin maritime. (Coupes longitudinales, Regaud, Hématoxyline, de 2 µ d'épaisseur) : A, cellules d'un initium foliaire; B, cellules apicales; C, cellules de la région de passage au méristème médullaire; D, côte à côte, cellules du type précédent et cellules procambiales (les deux cellules de droite); E, cellules du méristème médullaire.

Dans les cellules isodiamétriques des régions méristématiques primaires telles que l'anneau initial (*fig.* 1, A) et l'extrémité même du dôme apical (B), le chondriome se présente sous la forme de granules et de fins bâtonnets

(2) R. Buvat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1989.

dispersés autour d'un noyau volumineux renfermant un ou plusieurs nucléoles. Les vacuoles sont rares et petites, un peu arrondies. L'activité des noyaux différencie ces deux régions : alors que de nombreuses figures de mitoses s'observent dans l'anneau initial, les noyaux sont au repos dans la région apicale. La rareté des inclusions osmioréductrices dans la région de l'anneau initial, qui traduit son importante activité physiologique, nous avait déjà permis également de séparer cette zone de la partie apicale où les inclusions sont plus denses ([3]).

La région axiale forme le passage au méristème médullaire et présente des cellules plus différenciées que les précédentes (C) : elles sont plus grandes, leur noyau conservant plus ou moins une forme arrondie. Les mitoses y sont rares. Les vacuoles, assez nombreuses, contiennent des tanins. On observe quelques rares mitochondries isolées, plus souvent groupées en chaînettes, des chondriocontes plus épais et parfois des chondriosomes vésiculisés. Des plastes commencent à se différencier.

Au-dessous de cette dernière région se trouve le méristème médullaire (E). Les cellules y sont un peu allongées et possèdent une grande vacuole centrale. Le cytoplasme pariétal renferme un noyau allongé, des mitochondries isolées (grains fins et bâtonnets très courts) et des plastes bien différenciés dont certains sont déjà chlorophylliens.

Tout autour du méristème médullaire, dans les segments foliaires, certaines cellules constituant l'origine des cordons proconducteurs, présentent des caractères cytologiques proches de ceux des cellules méristématiques primaires (D). En effet, bien qu'elles soient allongées dans le sens du futur cordon et qu'elles possèdent des vacuoles assez nombreuses, le chondriome se présente dans ces cellules sous la forme de mitochondries granuleuses et de bâtonnets; les plastes n'y sont pas reconnaissables (début d'évolution vers l'état méristématique secondaire).

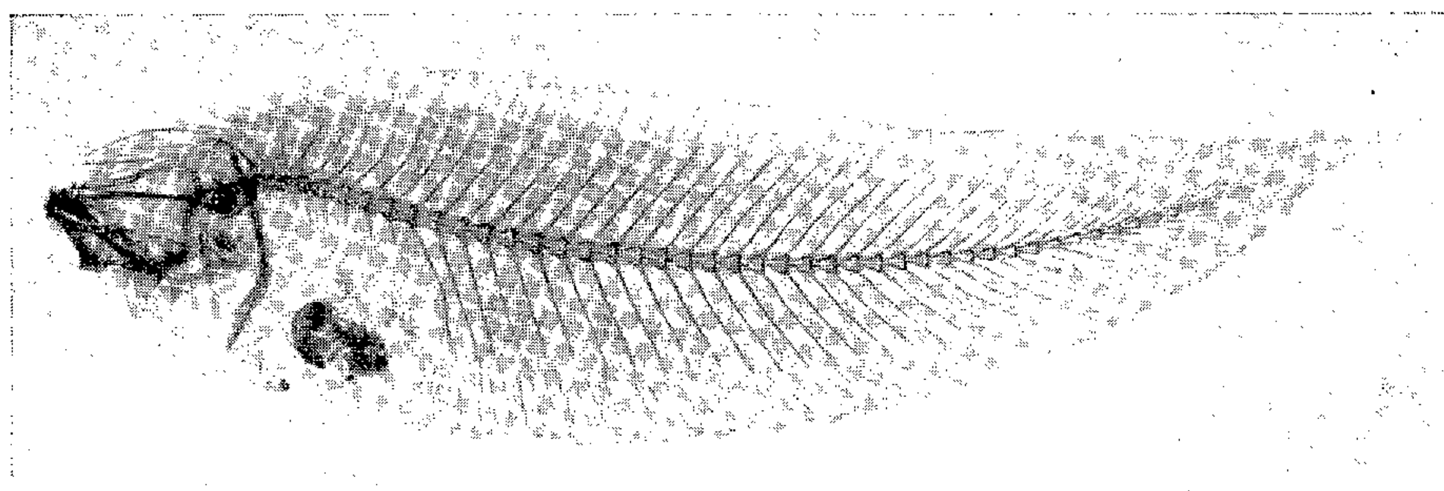
En résumé, le point végétatif des plantules de Pin maritime ne nous paraît donc pas susceptible d'être interprété en termes de tunica et de corpus. Ces termes, utiles d'ailleurs pour une description histologique, ne définissent pas la fonction de ces différentes zones, alors que celle-ci au contraire se dégage d'une étude cytologique précise. Si nous comparons les diverses régions que nous venons de décrire avec celles que d'autres auteurs ont observées aussi bien chez des Angiospermes que chez des Gymnospermes et même récemment chez *Equisetum* ([4]), nous pouvons conclure à l'existence d'un schéma fonctionnel réalisé dans les apex de végétaux très divers, avec des variations dues, semble-t-il, à leur degré d'évolution.

([3]) R. David, S. Boudon et A. Guerindon, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 718.
([4]) R. Buvat et O. Liard, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 88.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la présence d'axonostes libres chez les* Pleuronectiformes *de la famille des* Cynoglossidæ. Note de M. **Paul Chabanaud**, présentée par M. Louis Fage.

Par axonoste libre, j'entends tout axonoste ([1]) qui, ne supportant ni baséoste ([1]), ni lépidotriche, précède immédiatement, chez quantité de Téléostéens symétriques, la série de rayons complets dont se compose la notoptérygie. *Perca fluviatilis* ne possède qu'un seul axonoste libre ([2]); *Roccus lineatus* en compte 3 ([3]); *Sardina pilchardus*, 10; *Salmo irideus*, de 14 à 18 ([4]). Tous ces axonostes libres sont placés en arrière du crâne et, par conséquent, épirhachidiens.

Or la présence d'axonostes libres n'a encore jamais été signalée dans l'ordre des *Pleuronectiformes* ([5]), bien que ces éléments du squelette notoptérygien existent de façon constante chez les *Soleoidei* de la famille des *Cynoglossidæ*. Ce sous-ordre des *Soleoidei* (le mieux individualisé de tous ceux qu'il est possible de définir parmi les *Pleuronectiformes*) se compose de trois familles : deux sont dextres, les *Achiridæ* et les *Soleidæ*, et la 3e, sénestre, les *Cynoglossidæ* ne comprenant elles-mêmes que trois genres : *Paraplagusia*, *Cynoglossus* et *Symphurus*.



Symphurus nigrescens Rafinesque. — Radiographie.

Chez les *Cynoglossus* et les *Paraplagusia*, le neurocrâne est normal; les arcs hémaux abdominaux sont fermés par un pont apophysaire,

([1]) Cope, *Amer. Natur.*, 24, 1890, p. 414, *fig.* 6.

([2]) Cuvier *in* Cuvier et Valenciennes, *Poissons*, 1, 1828, p. 363, *os interépineux*, pl. 1, n° 76.

([3]) Starks, *Proc. Washington Acad. Sc.*, 3, 1901, p. 525, n° 75, *interneural spines*, pl. 65.

([4]) Je dois ces deux dernières données à M. Yves François.

([5]) Nomenclature de Berg, *Trav. Inst. Zool. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 5, n° 2, 1940, p. 335 et 492.

traversant le rein ([6]); le clithrum est pourvu d'une puissante apophyse coracoïdienne ([7]); de même que dans les deux familles dextres, la notoptérygie compte un certain nombre de rayons complets, dont l'axonoste s'attache au supra-occipital. Le 1er de ces axonostes, énormément développé et unciforme, supporte lui-même plusieurs rayons complets, fonction qui lui a valu (chez les *Soleidæ*, où sa présence est constante) la dénomination d'érisme ([8]). Il existe au surplus un axonoste libre, intensément modifié ([9]), qui, précédant l'érisme, s'articule avec les frontaux.

Il en va tout autrement pour les *Symphurus*. Chez eux, le neurocrâne est affecté de deux caractères indubitablement néoténiques : la proéminence, souvent très accusée, des capsules otiques et la déficience totale de la voûte du cavum cerebri, voûte dont la place est occupée par une énorme fontanelle ([10]); tous les arcs hémaux abdominaux sont fermés par coossification distale des hémitoxes et s'interposent entre le rein et la chaîne des centra; le clithrum est dépourvu de tout rudiment d'apophyse coracoïdienne ([11]); quant à la nageoire dorsale, bien que son 1er lépidotriche soit constamment placé plus ou moins exactement au-dessus de l'œil migrateur, l'axonoste de ce 1er rayon (lui aussi, un érisme) s'insère, à première vue, entre le neurocrâne et l'arc neural de la 2e vertèbre, mais, en réalité, immédiatement en arrière du neurocrâne, car la neuracanthe de la 1re vertèbre est courte et s'applique contre la face occipitale du cavum. Cet érisme est précédé de deux axonostes libres, le postérieur s'attachant au supra-occipital et l'antérieur, à un long processus rétrorse du pleurethmoïde nadiral ([12]). L'érisme, largement arqué à concavité ventrale, est couché longitudinalement; il en est de même pour les deux axonostes libres, mais ils sont rectilignes ou légèrement arqués à concavité dorsale. Chez les *Cynoglossidæ*, les axonostes libres sont toujours épicraniens.

Que, seule de toutes les familles dyssymétriques, celle des *Cynoglossidæ*, la plus hautement spécialisée à d'autres égards, ait conservé une catégorie d'éléments anatomiques d'exemple fréquent chez les Téléostéens symé-

---

([6]) CHABANAUD, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1021, *fig.*

([7]) ID., *Bull. Mus. Nat. Hist. nat.*, (2), 12, 1940, p. 187, *fig.* 4 et 5.

([8]) ID., *Bull. Inst. Océan.*, 555, 1930, p. 4, *fig.* 1, *er*; WU, *Thèses de Paris*, 268, 1932, p. 21, *fig.* 6 *A*, *er*.

([9]) WU, *loc. cit.*, *lame osseuse sus-buccale.*

([10]) KYLE, *Philos. Trans. R. Soc.*, B 211, *fig.* 20; CHABANAUD, *Bull. Mus. Nat. Hist. nat.*, (2), 12, 1940, p. 184, *fig.* 2 et 3.

([11]) CHABANAUD, *loc. cit.* 1940, p. 189, *fig.* 6.

([12]) KYLE, *loc. cit.*, *fig.* 19. L'auteur a pris l'axonoste libre postérieur (*ss*) pour une apophyse du supra-occipital et l'antérieur (*f*), pour une apophyse du frontal nadiral; CHABANAUD, *op. cit.*, 1940, p. 183, *fig.* 1, *ax* 1 et *ax* 2, *axonostes épicraniens antérieur et postérieur.*

triques, les Percoïdes en particulier, c'est un fait remarquable, qui ne plaide guère en faveur de l'homogénéité phylogénétique des *Pleuronectiformes*.

BIOLOGIE. — *Formation de cellules épithélioïdes et géantes en culture de tissus sous l'influence d'un polysaccharide extrait de bacilles tuberculeux.* Note de MM. **Jean Racadot** et **Jacques Frédéric**, présentée par M. Robert Courrier.

N. Choucroun a décrit en 1940 ([1]), ([2]), des lésions tuberculeuses typiques produites chez le Cobaye, à distance du point d'injection, par un extrait lipopolysaccharidique de bacilles tuberculeux qu'elle a appelé PMKO. Cet extrait injecté à des cobayes engendre, à très faible dose (1/500e de milligramme) des lésions pulmonaires mortelles semblables à celles provoquées par le bacille lui-même. Or, on sait que les lésions tuberculeuses renferment des cellules épithélioïdes et géantes que A. Maximow ([3]) a pu reproduire en culture de tissus en mettant en contact des bacilles tuberculeux et des fibroblastes. Ces cellules épithélioïdes et géantes ne sont pas spécifiques de l'infection tuberculeuse, d'autres circonstances peuvent les faire apparaître, en culture de tissus ([4]), ([5]), etc. aussi bien que dans l'organisme entier. Cependant, il nous a paru intéressant de rechercher si des cellules de ce type pouvaient être obtenues à partir de fibroblastes et de myoblastes cultivés *in vitro*, sous la seule influence d'un toxique extrait du bacille tuberculeux.

Matériel et technique. — Cultures en goutte pendante de fibroblastes et myoblastes d'embryons de Poulet (10e jour d'incubation) ([6]). Le PMKO ([7]), en suspension aqueuse à 1 mg/cm³, est dilué dans du glycosol au moment de l'emploi et ajouté au milieu de culture dès l'explantation. Concentrations finales : 1/20 000e à 1/500 000e. Les cellules devant rester pendant plusieurs jours au contact de la substance, les cultures, dans la plupart des cas, ne sont pas repiquées, mais entretenues tous les deux jours (lavage, puis addition d'extrait embryonnaire et de plasma frais). Observations en contraste de phase des cultures maintenues à 38°, ou après fixation au liquide de Bensley et coloration à l'hématoxyline ferrique de Heidenhain.

Résultats. — D'une manière générale, le PMKO ne nous a pas paru avoir d'effet sur la croissance des cultures, qui reste comparable à celle des témoins; nous n'avons pas observé d'altération du chondriome ni d'anomalie de la mitose. A partir du deuxième jour après l'explantation, et à la concentration optimale de 1/80 000e, on constate que les macrophages

([1]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 511.
([2]) N. Choucroun, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 749.
([3]) *Arch. mikr. Anat.*, 97, 1922, p. 283-313.
([4]) E. Barta, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 1182-1184.
([5]) W. H. Lewis, *Tubercle*, 8, 1926, p. 317-330.
([6]) M. Chevremont, *Arch. Biol.*, 53, 1942, p. 281-492, etc.
([7]) Le PMKO nous a été fourni par Mlle N. Choucroun (Paris).

présents dans les cultures (et qui proviennent soit de l'explant dont ils ont émigré, soit de la transformation histiocytaire de fibroblastes ou de myoblastes) ([6]) manifestent une nette tendance à s'étaler; ils prennent par la suite l'aspect de cellules épithélioïdes analogues à celles rencontrées normalement dans les cultures de rate. Au bout de 4 à 6 jours apparaissent de nombreuses cellules multinucléées (parfois plus de 75 noyaux) très étalées. Ces cellules ont une membrane ondulante active, sauf si leur étalement est très marqué, et fixent le rouge neutre; comme on peut le voir sur des cultures fixées et colorées, elles contiennent plusieurs centres cellulaires et l'importance de leur chondriome, formé d'éléments d'aspect normal, paraît proportionnelle au nombre de noyaux. La genèse de ces cellules est assez difficile à suivre. Différents faits suggèrent cependant qu'elles se forment par fusion de plusieurs cellules épithélioïdes, comme W. H. Lewis ([8]) l'avait vu pour les cellules géantes du sarcome de Walker. Plaident notamment dans ce sens la multiplicité des centres cellulaires et aussi le fait que l'on voit fréquemment un noyau (souvent accompagné d'un centre cellulaire, comme on peut le voir sur des cultures fixées et colorées) migrer de la périphérie cellulaire vers les autres noyaux groupés au centre. Dans aucun cas nous n'avons vu de mitose ou d'amitose parmi ces derniers. La transformation directe de fibroblastes ou de myoblastes en cellule épithélioïde n'a jamais été observée.

Résumé et conclusions. — Différents facteurs ont été invoqués ([4]), ([5]), etc. pour expliquer la genèse de cellules géantes dans des cultures de plusieurs types de tissus, mais, dans nos expériences, il semble bien que ce soit le PMKO qui soit responsable de leur apparition. Un lipopolysaccharide extrait de bacilles tuberculeux s'est donc montré capable, à lui seul, de déterminer la formation de cellules épithélioïdes et géantes *in vitro* à partir de macrophages de Poulet; il est permis de supposer que c'est, au moins en partie, sous l'influence des mêmes constituants chimiques du Bacille de Koch, et suivant un mécanisme analogue, que se forment les cellules géantes rencontrées *in vivo* dans les lésions tuberculeuses.

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Synthèse de l'acide thymonucléique au cours du cycle mitotique des neuroblastes et des cellules nerveuses embryonnaires d'un insecte* Clitumnus extradentatus *Br.* (Phasmidæ). Note de M. **Joseph Bergerard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le moment où se fait la synthèse d'acide thymonucléique au cours de l'interphase dépend du rythme des mitoses. Si celles-ci sont suffisamment fréquentes, il y a disparition totale de la véritable phase de repos et la synthèse se produit immédiatement après la télophase.

([8]) *Amer. Rev. Tuber.*, 15, 1927, p. 616-628.

Sur la base de résultats obtenus tant par voie chimique, que par des mesures microphotométriques d'absorption dans l'ultraviolet, ou dans le visible après coloration par la méthode de Feulgen, il s'est élevé depuis quelques années une discussion sur le moment du cycle mitotique où se produit la synthèse d'acide désoxyribonucléique (ADN) conduisant à la quantité double qui caractérise la métaphase par rapport à l'anaphase ou la télophase ([1]). La plupart des auteurs admettent que la synthèse d'ADN se fait pendant l'interphase et qu'il n'y a plus de synthèse une fois la cellule entrée en mitose ([2]), ([3]). Mais le moment de cette synthèse au cours de l'interphase paraît très variable, depuis immédiatement après la télophase ([4]) jusqu'à un stade ne précédant que de peu la prophase. On peut naturellement penser qu'il s'agit là de différences inhérentes à la diversité des matériels utilisés par les différents auteurs. Mais Lison et Pasteels ont suggéré ([4]) que la rapidité du rythme mitotique pourrait intervenir. Dans le but de mettre en évidence une telle possibilité, j'ai pratiqué des mesures de teneur en ADN sur les neuroblastes et les cellules nerveuses embryonnaires d'un Phasme dont j'étudie actuellement la parthénogénèse facultative *Clitumnus extradentatus* Br. ([5]).

En effet, sur un embryon provenant d'un œuf conservé depuis la ponte de l'œuf à 27° en atmosphère humide, âgé de 10 à 11 jours, on constate que les neuroblastes se divisent suivant un rythme mitotique rapide détachant successivement des cellules nerveuses embryonnaires dont la position par rapport au neuroblaste originel nous donne l'âge relatif, à compter de la mitose du neuroblaste qui leur a donné naissance. Or, à ce stade, on constate que les cellules nerveuses ne subissent une mitose que lorsqu'elles sont repoussées en quatrième ou cinquième position par les cellules sœurs nouvellement formées par le neuroblaste. Les cellules nerveuses embryonnaires ont donc un rythme mitotique quatre à cinq fois moins rapide que celui des neuroblastes.

Les mesures ont été pratiquées sur coupes d'embryons fixés, soit à l'alcool-formol, soit à l'alcool-formol-acétique, colorées au Feulgen, suivant la technique de Lison ([6]).

Mesures portant sur les neuroblastes. — Ces mesures donnent les résultats suivants :

([1]) Bibliographie dans : A. Hughes, *The mitotic cycle* (Butterworths scientific Publications, London, 1952) et C. Vendrely, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, 1952, p. 1.

([2]) H. H. Swift, *Physiol. Zool.*, 23, 1950, p. 169.

([3]) P. M. B. Walker et H. B. Yates, *Proc. Roy. Soc. B*, 140, 1952, p. 274.

([4]) L. Lison et J. Pasteels, *Arch. Biol.*, 62, 1951, p. 1.

([5]) J. Bergerard, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 169.

([6]) L. Lison, *Acta Anatomica*, 10, 1950, p. 333.

		ADN.	n.
1re série.	Neuroblastes	455,0 ± 24,7	12
	Spermatides témoins	100,0 ± 1,8	35
2e série.	Neuroblastes	405,7 ± 15,0	17
	Spermatides témoins	100,0 ± 2,1	28

Les calculs ont été faits sur la base de spermatides de testicules fixés et colorés en même temps que les embryons ($s = 100$). Les chiffres indiqués pour l'ADN représentent la quantité relative sous la forme $M \pm \sigma_M$, n représente le nombre de mesures effectuées. On peut considérer les résultats comme non significativement différents de $4s$. Des mesures portant sur des anaphases et quelques rares télophases m'ont donné des résultats très voisins de $2s$. On peut donc dire que ces neuroblastes présentent une synthèse très rapide de l'ADN, immédiatement après la télophase.

Mesures portant sur les cellules nerveuses. — Ces cellules ont été numérotées suivant leur position à partir du neuroblaste d'origine, les cellules 1 étant les dernières détachées. Les résultats sont alors les suivants :

	1re série.		2e série.		3e série.	
	ADN.	n.	ADN.	n.	ADN.	n.
Neuroblastes	455,0 ± 24,7	12	405,7 ± 15,0	17	400,0 ± 16,1	9
Cellules 1	213,1 ± 9,2	24	222,7 ± 5,4	21	197,8 ± 3,4	14
» 2	244,7 ± 16,3	17	244,7 ± 8,3	16	219,7 ± 8,3	11
» 3	339,2 ± 31,3	11	323,9 ± 16,3	15	323,1 ± 14,5	14
» 4	395,3 ± 24,7	11	382,0 ± 15,2	17	376,9 ± 17,3	10

Les deux premières séries de mesures sont celles déjà utilisées pour les neuroblastes; dans la dernière on a pris comme base de calcul la moyenne des neuroblastes ($4s = 400$). On constate ici que les cellules 1 et 2 donnent des résultats peu différents de $2s$ (niveau de l'anaphase ou de la télophase). La synthèse ne se produit que sur les cellules 3 et 4. Les mesures ne permettent pas d'affirmer avec quelle vitesse se fait cette synthèse, mais il est probable qu'elle est relativement plus lente que celle des neuroblastes. De plus, la mitose intervenant à nouveau sur la cellule 5 en moyenne, il est logique de penser qu'il existe une phase de repos précédant la prophase, au niveau $4s$, d'une durée comparable à celle des neuroblastes où elle recouvre toute l'interphase.

Il existerait donc au cours de l'interphase mitotique trois périodes différentes : repos précédant la synthèse, période de synthèse, repos précédant la prophase. La première période de repos constitue d'ailleurs le stade de repos normal des cellules puisque la majorité des cellules de l'adulte sont à ce stade. Citons, comme point de comparaison, des mesures effectuées

sur les cellules nerveuses d'un ganglion thoracique d'un mâle adulte qui ont donné les résultats suivants : ADN = 209,7 ± 4,7; n = 59, les spermatides témoins donnant : ADN = 100,0 ± 2,1; n = 47. L'augmentation du rythme des mitoses produit donc bien une disparition de la période de repos précédant la synthèse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Estérification du cholestérol sérique et associations lipidoprotéidiques.* Note de MM. **Francis Tayeau** et **Robert Nivet**, transmise par M. Henri Devaux.

W. Sperry [1] a noté que si l'on place à l'étuve à 37° et pendant trois jours du sérum sanguin, le taux du cholestérol libre diminue au profit du cholestérol estérifié; si le sérum a été préalablement chauffé à 56° pendant une heure, le phénomène ne se produit plus. Sperry conclut qu'il existe, dans le sérum sanguin, un enzyme, la *cholestérolestérase*, qui possède la propriété de catalyser l'estérification du cholestérol. W. Sperry et V. Stoyanoff [2] ont constaté que les sels biliaires, à la concentration de 4 ‰ environ, inhibent la cholestérolestérase sérique.

Mlle E. Le Breton et J. Pantaléon [3] ont confirmé ces résultats et ont prouvé, en outre, que les acides gras nécessaires à l'estérification du cholestérol proviennent de la décomposition des lécithines sériques sous l'influence d'une *lécithase B* : il existe, en effet, un net parallélisme entre la décomposition des lécithines et la synthèse des stérides au cours de l'incubation du sérum à 37°. Les mêmes auteurs ont montré que la réaction est inhibée, non seulement par les sels biliaires, mais aussi par le monobromacétate et le phloridzoside, ces deux derniers constituant en réalité des inhibiteurs de la lécithase B. Mlle Le Breton et Pantaléon [4] ont également étudié la cholestérolestérase du suc pancréatique qui, contrairement à celle du sérum, est activée par les sels biliaires.

L. Swell et C. R. Treadwell [5] ont récemment mis en doute l'existence de la cholestérolestérase sérique chez l'Homme, le Lapin, le Cobaye et le Rat. Les auteurs fondent leur point de vue sur un certain nombre d'observations : *a.* l'estérification du cholestérol s'effectue beaucoup plus lentement dans le sérum que dans l'intestin; *b.* le pH optimum d'activité est très différent (7,8 dans le premier cas, 6,2 dans le second); *c.* l'addition de substrat (cholestérol + acide oléique) au sérum ne modifie nullement

(1) *J. Biol. Chem.*, 111, 1935, p. 467.
(2) *J. Biol. Chem.*, 117, 1937, p. 525.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 36 et 38; *Arch. Sc. Physiol.*, 1, 1947, p. 63.
(4) *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 20.
(5) *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 349.

le taux d'estérification; seul, le cholestérol « naturel » est susceptible d'être estérifié. La cholestérolestérase du sérum de Chien se conduit, au contraire, comme celle du pancréas. Swell et Treadwell [5] concluent que chez les autres espèces l'estérification du cholestérol se trouve simplement liée à l'état de dispersion de cet alcool au sein du sérum; ils expliquent ainsi que le chauffage à 56°, qui modifie cet état, ne permet plus l'estérification du cholestérol.

Nous avons voulu savoir si l'état de dispersion du cholestérol, apprécié par sa stabilité au sein des associations lipido-protéidiques, se montrait réellement en rapport avec l'estérification de cet alcool. Pour cette étude, nous avons mis en œuvre l'électrophorèse sur papier. Les résultats de nos essais font l'objet de la présente Note.

Le séjour (3 jours) du sérum à 37° amène des perturbations dans le diagramme électrophorétique : si le protéinogramme ne subit que de légères modifications quantitatives, le lipidogramme offre de profonds changements et en particulier une migration des lipides de la fraction β sur la fraction α. Il était intéressant de savoir si ce « changement d'hôte » se trouvait lié à l'estérification du cholestérol ou bien si, au contraire, il constituait un phénomène indépendant.

Pour résoudre ce problème, nous avons soumis à l'électrophorèse divers sérums d'Homme ou de Cheval avant et après incubation à 37° et en présence des inhibiteurs de l'estérification du cholestérol. Cette étude a montré que les sels biliaires (concentration : 2,5 ‰), les saponosides (5 ‰), le monobromacétate (10 ‰) et le phloridzoside (1 ‰), qui inhibent l'estérification du cholestérol sérique au cours de l'incubation, empêchent ou diminuent les modifications du lipidogramme. Il existe un étroit parallélisme entre la stabilité des cénapses lipidoprotéidiques et l'estérification du cholestérol sérique.

Cette constatation s'est trouvée corroborée, lorsque nous avons mis en œuvre du sérum chauffé une heure à 56° et des sérums vieillis avec lesquels il ne se produit plus d'estérification du cholestérol au cours de l'incubation : avec de tels sérums, on n'observe pas de modifications du lipidogramme.

Il apparaît donc que tout facteur qui altère les cénapses lipidoprotéidiques peut inhiber l'estérification du cholestérol sérique. Cette constatation se montre très compatible avec les conclusions de Swell et Treadwell selon lesquelles l'estérification du cholestérol sérique se trouve conditionnée, non par l'existence d'une cholestérolestérase, mais par l'état de dispersion du cholestérol au sein du sérum.

Ces faits permettent de considérer deux sortes d'inhibiteurs de l'estérification du cholestérol sérique :

1° ceux qui, comme les sels biliaires ou les saponosides, perturbent le système lipido-protéidique du sérum. On comprend ainsi que les sels

biliaires puissent être des activateurs de la cholestérolestérase pancréatique, car, dans la lumière intestinale, les lécithines (donneurs d'acides gras) ne sont pas à l'état d'associations lipidoprotéidiques, et qu'ils se montrent au contraire dans le sérum des inhibiteurs de l'estérification du cholestérol, par leur action, non sur un enzyme, mais sur les associations lipidoprotéidiques;

2° ceux dont l'action sur les lipoprotéines sériques n'a pu être mise en évidence et qui représentent sans doute des inhibiteurs de la lécithase, aussi bien dans l'intestin que dans le sérum (cas du monobromacétate et du phloridzoside).

Ces résultats montrent l'étroit rapport qui existe entre l'estérification du cholestérol sérique et la stabilité des associations lipidoprotéidiques.

PÉDOLOGIE. — *Premières études pédologiques et bactériologiques des termitières.* Note (*) de M. **Philippe Boyer**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons étudié des échantillons de termitières des deux groupes les plus importants par leur influence sur l'évolution du sol : les termitières-cathédrales de savane (*Bellicositermes natalensis*) de Côte d'Ivoire et *Bellicositermes* d'Oubangui-Chari) et celles des « humivores » forestiers (*Thoracotermes* sp. et *Sphærotermes sphærothorax*).

Les grosses modifications sont surtout d'ordre physico-chimique : manque d'humus et richesse en éléments fins (argile), pH toujours voisin de la neutralité et supérieur de 1 à 2 unités par rapport aux sols environnants. La teneur en carbone est sous la dépendance de l'origine des matériaux utilisés. Pour les constructions, suivant le groupe de termitières, elle va de 0,35 % à 1,54 %. Les meules atteignent et dépassent 40 %. La teneur en azote total reste uniformément basse dans les deux groupes (0,05 %), sauf pour les meules où elle peut atteindre 1,60 %.

Pour une même termitière (*Bellicositermes natalensis*), dans la périécie à rapport C/N de 10 à 12, et à pH voisin de la neutralité, la décomposition de la matière organique doit avoir lieu dans de bonnes conditions et le phénomène de dégradation nul. L'endoécie par contre, à C/N faible (6,5) et à pH toujours voisin de 7, indiquerait, dans toute autre condition que celle de la termitière, un déséquilibre dans la décomposition de la matière organique, pouvant entraîner la migration d'éléments.

Du point de vue de la bactériologie du sol, malgrés la structure compacte du matériau, le nombre de germes aérobies fixateurs d'azote est élevé. Leur répartition, en fonction de la profondeur, se présente à l'inverse d'un sol en

(*) Séance du 24 janvier 1955.

place. Dans le cas de la termitière précédente, une augmentation de la densité et de l'activité bactériennes apparaisse en fonction de la profondeur.

Dans certains cas, les échantillons les plus profonds ne présentent pas cette augmentation. La texture devenant plus argileuse, formée d'éléments plus fins, offre une structure continue et compacte, pouvant être à la base de cette anomalie, constatée par ailleurs dans les unités de construction des chambres et galeries.

Pour les forestiers, type « humivores » et leurs associés, le matériau est en majorité d'origine stercorale, plus riche en azote (0,35 %) à C/N voisin de 4, et n'a pas de flore fixatrice d'azote aérobie en dehors des oligonitrophiles. Leur microflore totale est cependant active, car ce sont eux qui présentent les rendements de fixation d'azote les plus élevés (supérieurs à 3) avec un seuil de démarrage bas, mais, par contre, une vitesse de nitrification presque nulle.

Ces deux grandes catégories de termitères sont donc bien distinctes.

Échantillons.			Fixateurs d'azote : nombre de grains de terre positifs. Aérobies.	Anaérobies.	Rendement de fixation N %.
Terre de France.	Terre I		20	93	1,20
	» II		100	100	1,24
	» III		80	93	1,56
	» IV		70	90	1,12
Terre de Côte-d'Ivoire.	Parcelle forêt		0	20	1,2
	» dénudée		0	10	1,3
	» reconstitution		0	100	1,42
Termitière de Côte-d'Ivoire *B. Nat.* terres.	Exo-endo-104-IV		32 (35)	30 (35)	1,60
	Endo.	A-105-V	24 (33)	42 (51)	1,70
		A-103-III	119 (155)	47 (58)	1,75
		A-106-VI	75 (122)	44 (50)	1,85
	Péri.	A-101-I	140 (194)	43 (44)	1,45
		A-102-II	55	43 (56)	1,55
Termitière d'Oubangui-Chari	*Th.* terre		0	22	3,15
	B. Rex terre		5 (7)	12 (13)	1,65
	» meule		3 (4)	5 (7)	2,3
	Sph. sph. meule		3	4	2,70

Les chiffres entre parenthèses indiquent le maximum de colonies obtenues.

Ces chiffres ont été obtenus dans les mêmes conditions pour les termitières, les terres de France et de basse Côte-d'Ivoire (région de Bingerville).

La richesse en espèces bactériennes est élevée pour les terres de termitières. Elles contiennent une espèce des sols européens (*Azotobacter chroococcum*) et celles des terres tropicales (*Azotobacter indicum* et *Azotobacter lacticogenes*), en plus d'autres spéciales à ce milieu. Deux *Azotobacter* nommés *Beijerincka* sp. et

Beijerincka ABI, un diplocoque fixant l'azote en colonies muqueuses, colorant en jaune la gélose, *TSI*, et un petit diplocoque fixant peu l'azote, *RXI*.

Les rendements de fixation des termitières et le seuil de démarrage sont supérieurs, non seulement à ceux des terres tropicales, mais aussi européennes.

Dans une même termitière, le rendement de fixation et la densité des germes sont inférieurs dans la périécie par rapport à la construction épigée.

Les meules à C/N très élevé (autour de 25) et à pH neutre, indiquant la présence de matière organique brute, possèdent une flore fixatrice spéciale, dont les espèces nouvelles de *Beijerincka* sp. et *TSI*, avec de nombreux oligonitrophiles. Malgré une densité faible en fixateurs aérobies et anaérobies, elles présentent un rendement de fixation d'azote des plus élevés (2,7).

Pour la flore cellulolytique aérobie, la densité est, dans l'ensemble, élevée, mais les résultats, pour un même échantillon, sont irréguliers pour la périécie, malgré son C/N légèrement supérieur. Il y a dominance des *Cytophaga*, (*Sporocytophaga myxococcoïdes*, *C. Hutchinsonnii* et *C. rubra*) et des *Cellvibrio* des espèces *ochracea* et *flavescens*. Dans la construction, la densité des germes augmente avec la profondeur sans que la compacité semble l'influencer. Les meules se distinguent, par une plus grande homogénéité des résultats, une plus forte densité de germes efficaces *Sporocytophaga myxococcoïdes* (*Cytophaga Hutchinsonnii*) et par deux nouvelles bactéries cellulolytiques : un bacille que nous appellerons *CN2* et un *Coccus* producteur de « matière noire » *ZI*.

La séance est levée à 15 h 40 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 27 octobre 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Rombaut,* Méthode de mise en évidence des noyaux dans les cellules du *Penicillium Chrysogenum* Thom :

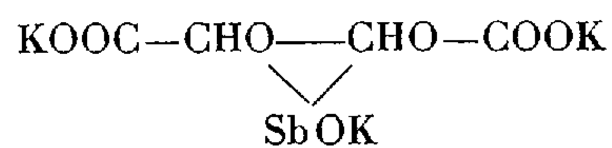
Page 1072, sous les figures, *au lieu de* G = 2400, *lire* G = 1200 x.

(*Comptes rendus* du 22 novembre 1954.)

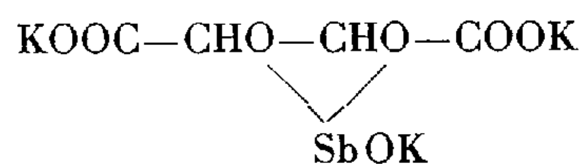
Note présentée le même jour, de M. *Maurice Girard,* Sur des dérivés di- et tribasiques des acides antimonio- et bismuthotartriques :

Page 1388, 16ᵉ, 22ᵉ et 25ᵉ lignes, *au lieu de* $TSbK_2Ba\,(1/2)$, *lire* $TSbK_2Ba_{1/2}$.

» » 20ᵉ ligne, *au lieu de*



lire





ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 FÉVRIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — *Nouvelles mesures de la longueur d'onde des radiations rouges* $^1D_2 \to {}^3P_2$ *et* $^1D_2 \to {}^3P_1$ *de l'atome neutre d'oxygène dans la lumière du ciel nocturne.* Note de MM. **Jean Cabannes** et **Jean Dufay**.

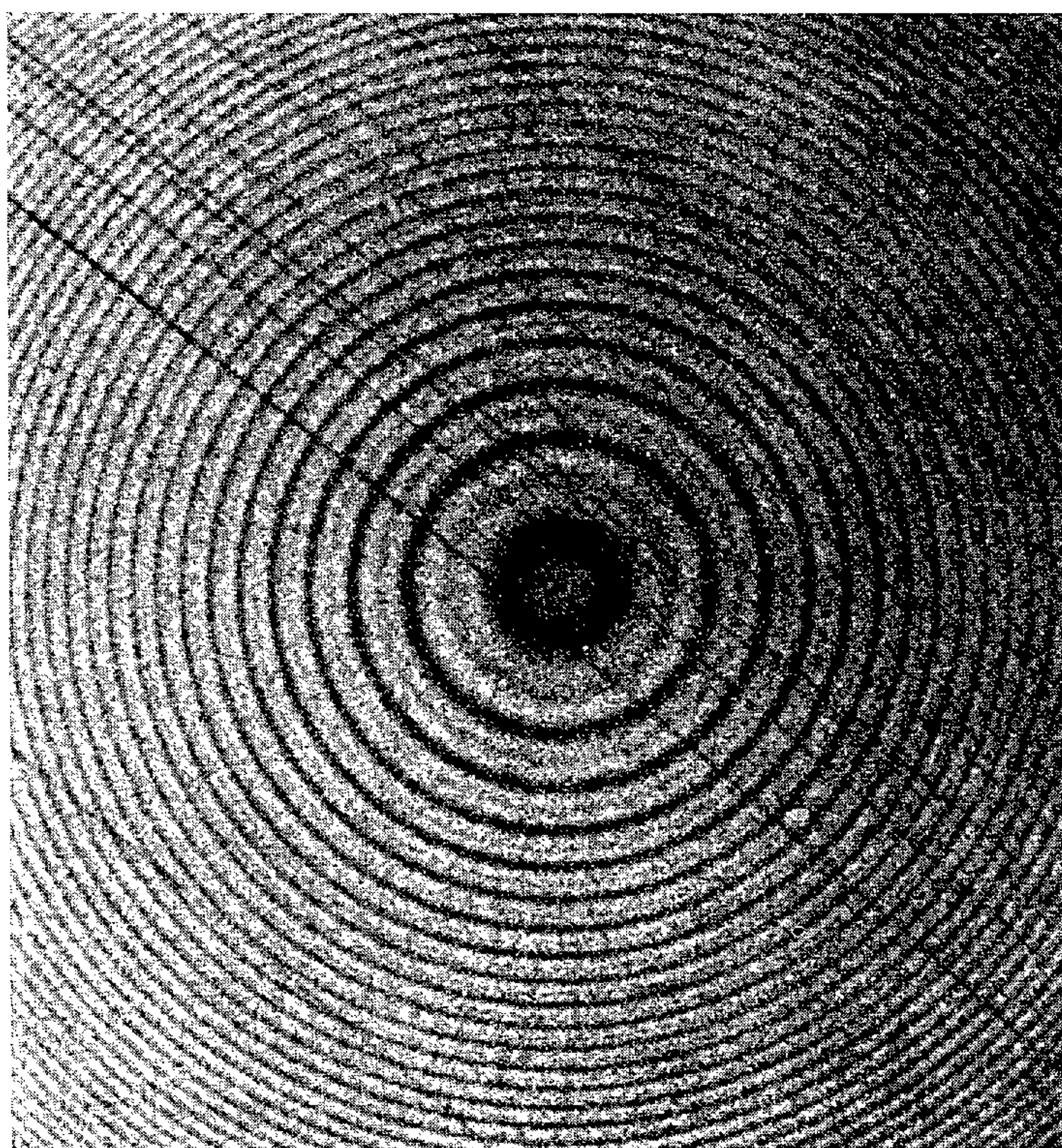
Les auteurs donnent, à quelques milliangströms près, la valeur 6 300,308 Å pour la raie $^1D_2 \to {}^3P_2$ et 6 363,790 Å pour la raie $^1D_2 \to {}^3P_1$.

1. L'analyse interférentielle du rayonnement de l'atome O I dans le ciel est facilitée par l'étendue de la source et le petit nombre des raies atomiques dans le spectre. Mais cette méthode d'analyse, utilisée depuis plus de trente ans, n'avait pas encore donné la précision qu'on peut en attendre. Nous avons donc repris les observations.

Les premières mesures datent des années 1922-1923 pendant lesquelles Babcock étudia la raie verte des aurores avec un étalon à lames dorées et lui trouva dans le ciel une longueur d'onde de 5 577,350 Å tandis que Mc Lennan obtenait au laboratoire la longueur d'onde 5 577,341 pour la raie $^1S_0 \to {}^1D_2$ de l'oxygène. Ces expériences prouvaient l'identité des deux radiations. Au cours du travail actuel nous avons tout récemment obtenu la valeur 5 577,344 par comparaison directe de la raie du ciel avec la raie verte du krypton.

Ces résultats sont concordants, mais il n'existait pas d'aussi bonnes mesures sur les raies rouges. En 1937, avec des étalons en quartz aluminé de 1,5 et 2,5 mm, Vegard et Harang trouvaient 6300,309 Å à Tromsö et 6300,286 à Oslo. Plus tard Vegard retient la valeur 6300,304. Enfin Kvifte et Vegard publient en 1947 des mesures faites au laboratoire avec un grand réseau, qui leur ont donné pour les longueurs d'onde des trois raies verte et rouges : 5577,346 (avec des écarts allant de 0,33 à 0,37); 6300,297 (écarts de 0,27 à 0,32); 6363,854 (écarts de 0,82 à 0,89). Le premier nombre est bon; le second, un peu petit; le troisième, franchement inexact. La longueur d'onde, voisine de 6364 Å, de la raie faible $^1D_2 \to {}^3P_1$ n'avait d'ailleurs jamais été mesurée dans le ciel.

2. Un filtre coloré qui, associé à une plaque photographique convenable, laisse une bande passante d'environ 500 Å; un étalon Perot et Fabry de quelques millimètres d'épaisseur d'air; un objectif de 10 cm de longueur focale ouvert à F/1,95 : tel est l'ensemble simple et peu coûteux avec lequel, pendant les années 1950 et 1952, nous avons observé le ciel à 12-15° sur l'horizon. Les lames de l'étalon avaient été recouvertes de couches alternées de cryolithe et de sulfure de zinc; des billes d'acier les maintenaient parallèles à la distance voulue. Un thermostat à bilame assurait pendant la nuit une température constante à 0°,1 près.



Anneaux 6300-6364 au crépuscule : Épaisseur $e = 3,175$ mm, pose 1h20m, agrandissement × 9,2.

Nos résultats reposent sur l'étude de 40 clichés : 25 ont été pris au laboratoire pour la détermination des parties entières des ordres d'interférence par la méthode des excédents fractionnaires; sur 15 autres nous avons photographié les anneaux du ciel accompagnés sur la même plaque d'anneaux de comparaison obtenus dans les mêmes conditions de température et de pression.

3. Soit, à l'Observatoire de Saint-Michel ($H' = 710$ mm de mercure, $T' = 293$°K), n' l'indice de réfraction de l'air et λ' la longueur d'onde. Soit n l'indice de l'air standard et λ la longueur d'onde internationale. En désignant

par e l'épaisseur de l'étalon, on a

$$2e = p'\lambda' = p'\lambda\frac{n}{n'} \qquad \text{ou} \qquad p'\lambda = 2e\frac{n'}{n},$$

avec

$$\frac{n'}{n} = \frac{\text{H}'\text{T}}{\text{HT}'} + \frac{1 - \frac{\text{H}'\text{T}}{\text{HT}'}}{n_s} = 0{,}9182 + \frac{0{,}0818}{n}.$$

La variation spectrale du rapport n'/n est faible dans l'intervalle auquel nous avons à faire (5 769 — 6 678 Å). Dans cet intervalle nous pouvons le supposer constant et égal à 0,999977 4. L'ordre d'interférence observé est celui que donnerait un étalon d'épaisseur en'/n éclairé par une radiation qui aurait la longueur d'onde λ dans l'air de Saint-Michel.

4. *Des mesures d'anneaux donnent les excédents fractionnaires.* — Si l'ordre d'interférence du premier anneau brillant est $k = p' - \varepsilon$, le carré de son diamètre d_1 est proportionnel à l'excédent fractionnaire ε et l'on a

$$\varepsilon + n = \frac{d_{n+1}^2}{d_{m+1}^2 - d_m^2}$$

sans mesurer autre chose que des diamètres d'anneaux (m et n désignant les numéros d'ordre des anneaux).

Pour appliquer la méthode des exposants fractionnaires à la détermination exacte de l'entier k nous sommes partis de l'épaisseur approximative de l'étalon (connue par la mesure du diamètre des cales). Pour l'étalon de 4,76 mm, par exemple, nous trouvons le tableau suivant :

	Cadmium.	Krypton.		Sodium.	
λ	6 438,469 6.	5 570,289 4.	5 870,916 9.	5 889,965.	5 895,932.
p'	14 786,068	17 090,611	16 215,468	16 163,030	16 146,667
O—C	0,000	+ 0,172	+ 0,099	+ 0,095	+ 0,082
p'	**14 787,068**	**17 091,767**	**16 216,565**	**16 164,123**	**16 147,758**
O—C	**0,000**	**— 0,016**	**— 0,002**	**+ 0,002**	**— 0,009**
p'	14 788,068	17 092,923	16 217,661	16 165,216	16 148,857
O—C	0,000	— 0,140	— 0,094	— 0,091	— 0,102

La solution en caractères gras est la seule acceptable et l'on ne retrouve pas d'autre valeur possible en faisant varier l'épaisseur optique dans de larges limites.

De nombreuses vérifications ont été faites avec des épaisseurs différentes (3,175 et 4,500 mm) et d'autres longueurs d'onde (He : 5875, 617; Hg : 5 769, 598 et 5 790, 659).

5. Les résultats de notre étude peuvent être résumés dans le tableau ci-après :

Date.	*e.*	Raie de comparaison.	λ_1.	λ_2.
23 août 1950 (aube)	3,175	He 5 875,617	6 300,301	6 363,780
9 septembre 1950 (crépuscule)	–	–	314	793
10 » »	–	–	314	794
10 » » (nuit)	–	–	302	790
13 » » (crépuscule)	4,760	Hg 5 790,659	314	790
13 » » (nuit)	–	–	311	791
23 » » (aube)	4,500	Hg 5 790,659 et 5 769,598	308	795
11 octobre 1950 (aube)	–	–	307	799
7 » 1952 (crépuscule)	4,760	Cd 6 438,4696	301	788
8 » »	–	–	307	788
13 » »	4,500	–	309	789
17 » »	–	–	307	793
Moyennes brutes			**6 300,308**	**6 363,790**
Écart quadratique moyen			±0,004	±0,0045

Nous tenons à signaler la finesse de ces raies qui nous ont donné la nuit des anneaux avec une différence de marche de 10 cm.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la phytoagglutinine de* Phaseolus vulgaris *sur les globules rouges de différents animaux*. Note (*) de MM. **René Dujarric de la Rivière, Michel Saint-Paul** et **André Eyquem**.

Bien que l'action agglutinante de certains extraits végétaux pour les globules rouges animaux ait été mise en évidence à la fin du siècle dernier et au début de celui-ci (Kobert, Landsteiner et Raubitschek, Wienhaus), ce n'est que durant ces dernières années que les phytoagglutinines ont fait l'objet de nombreux travaux (Renkonen, Boyd, Koulumies, Munter, Cazal et Lalaurie). On pouvait, en effet, espérer découvrir de nouveaux antigènes érythrocytaires à l'aide de ces substances ou s'en servir pour disposer de réactifs plus faciles à préparer que les immun-sérums.

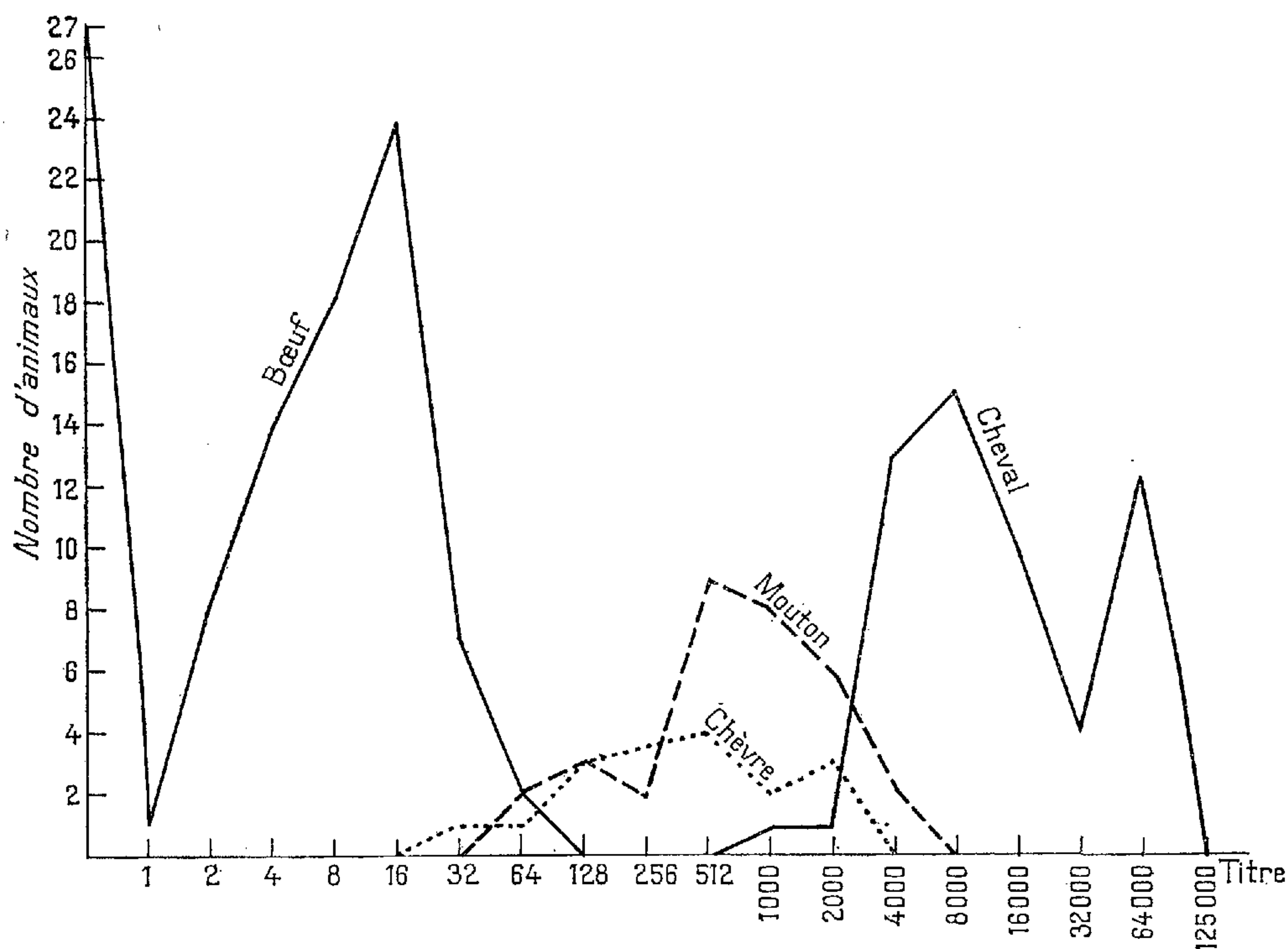
Wienhaus (1909), avait étudié les différences de pouvoir agglutinant d'extraits de *Phaseolus vulgaris*, *Soja hispida* et *Vicia faba*, vis-à-vis des globules rouges d'homme, de chat, de lapin, de cobaye, de mouton, de veau, de carpe.

En utilisant des extraits de *Phaseolus lunatus*, de *Ricinus communis*, de *Dolichos lablab* et de *Vicia faba*, on peut classer l'homme et les animaux en quatre groupes : *a*. homme du groupe O, cobaye, lapin; *b*. chien, cheval, buffle, chèvre, mouton; *c*. pigeon, poulet; *d*. homme du groupe A. Les extraits de *Glycine soja* permettent de différencier les globules rouges de pigeon, qui sont agglutinés, de ceux de poulet, qui ne le sont pas. Ceux

(*) Séance du 31 janvier 1955.

de *Lathyrus sativus* et de *Pisum sativum* agglutinent les globules rouges de chèvre et non ceux de mouton (Bird).

D'autres différences d'agglutinabilité des globules rouges d'homme, de mouton, de chèvre et de cheval, peuvent être révélées avec un extrait de *Phaseolus vulgaris*.



Titre d'agglutination des globules rouges de différentes espèces animales par la phaséoline purifiée.

Cet extrait, ou *phaséoline*, est préparé en additionnant d'alcool à 90° des extraits aqueux de *Phaseolus vulgaris*. Un précipité se forme : on le dialyse contre l'eau distillée. Par congélation puis par évaporation à froid sous le vide, on obtient ensuite un produit sec. On le remet en suspension dans de l'eau physiologique à la dose de 20 mg/l et on le centrifuge au bout de 2 h.

La phaséoline a fourni des titres d'agglutination compris entre 1/1000e et 1/8000e avec les échantillons de 40 sangs humains. Les épreuves d'absorption ont montré l'absence d'agglutinine spécifique d'antigène de groupes sanguins.

Sur 101 bœufs examinés, on a constaté que, dans 27 cas, les globules rouges n'étaient pas agglutinés par la phaséoline; et que, dans les 74 autres cas, 24 fois les globules étaient agglutinés à un titre inférieur à 1/6e et 60 fois à un titre inférieur à 1/64e.

Au contraire, les essais pratiqués avec le sang de 56 chevaux ont montré un titre agglutinant particulièrement élevé, compris en général entre 1/4000e et 1/64000e et toujours supérieur à 1/1000e. L'examen du sang de 15 mulets a donné des résultats analogues. Ces faits sont en accord avec ce qui a été constaté pour d'autres hétéroagglutinines naturelles ou immunes, qui possèdent aussi des titres agglutinants assez élevés vis-à-vis des globules rouges de cheval.

L'examen du sang de 32 moutons a fourni des titres ordinairement compris entre 1/500e et 1/2000e et, plus rarement, entre 1/64e et 1/500e. Les essais pratiqués avec le sang de 20 chèvres ont fourni des résultats compris entre 1/32e et 1/2000e.

Les résultats que nous avons obtenus avec la phytoagglutinine de *Phaseolus vulgaris* permettent de confirmer le comportement particulier des globules rouges de certains bœufs, qui se sont révélés inagglutinables par certaines hétéro-hémagglutinines, provenant notamment du sérum de malades atteints de mononucléose infectieuse (Coombs et coll.). Ils sont de même faiblement agglutinables par la phytoagglutinine obtenue à partir du tubercule de pomme de terre, qui est, par contre, active au 1/50 000e vis-à-vis des globules rouges de rat (Marcusson-Begun). L'examen de la courbe ci-jointe permet de penser qu'il existe, chez le Bœuf, du point de vue de l'agglutination, deux catégories différentes d'animaux.

Sont remis en hommage à l'Académie :

par M. **Albert Portevin**, un fascicule de la *Revue de l'Aluminium* consacré au Centenaire du procédé de fabrication industrielle de l'aluminium par **Henri Sainte-Claire Deville**, et contenant le texte des discours prononcés par lui-même et par M. **Georges Chaudron** à l'occasion du Congrès de l'Aluminium;

par M. **Joseph Pérès**, le tome II (*Production et utilisation de la chaleur*) du *Cours de Physique industrielle* de Adrien Mondiez, dont il a écrit la *Préface*;

par M. **Roger Heim**, un Ouvrage de Gilbert Bouriquet, écrit en collaboration avec divers auteurs et intitulé : *Le Vanillier et la Vanille dans le monde*, dont il a écrit une *Préface* ;

par M. **Henri Humbert**, un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*), qu'il dirige : *Famille* 136 *bis*, *Dipterocarpacées*, par Henri Humbert et 137e, 138e, 139e *familles*, *Élatinacées*, *Canellacées*, *Violacées*, par Henri Perrier de La Bâthie;

par M. **Louis Fage**, Membre du Comité central d'Océanographie et d'étude des Côtes, une collection de six volumes représentant les six premières années de publication du *Bulletin d'information* de ce Comité (1949-1954).

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Roger Heim** :

Carte de la végétation de l'Algérie au 1/200 000ᵉ, Région de *Beni-Abbès*, par Ph. Guinet, publiée par le Gouvernement de l'Algérie, sous la direction de M. H. Gaussen.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1955, ouvert en la séance du 31 janvier, est clos en celle du 7 février.

41 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière, Victor Thébault.* — MM. J. Hadamard, Ém. Borel, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Henry Bazin.* — MM. Ém. Borel, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, J. Leray.

III. Astronomie : *Prix Jules-César Janssen, Pierre Guzman.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, L. Picart, J. Chazy, P. Montel, J. Cabannes, A. Danjon, J. Baillaud, A. Couder.

IV. Géographie : *Prix Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, J. Tilho, L. de Broglie, G. Durand-Viel, A. Chevalier, É.-G. Barrillon, Em. de Martonne, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. Ém. Borel, M. de Broglie, H. Villat, J. Tilho, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, Em. de Martonne, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, J. Leray.

VI. Physique : *Prix Henri de Parville, Pierson-Perrin.* — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois, F. Perrin.

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, Paul Marguerite de la Charlonie, médaille Berthelot, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945, *Schutzenberger.*—MM. G. Bertrand, M. Delépine, M. Javillier, P. Lebeau, J. Duclaux, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse, G. Chaudron.

VIII. Minéralogie et Géologie. — *Prix Cuvier, André-C. Bonnet, fondation Lucien Cayeux, Fonds des jeunes géologues.* — MM. M. Caullery, Ch. Jacob,

Ch. Mauguin, A. Chevalier, F. Grandjean, R. Courrier, A. Michel-Lévy, P. Fallot, P. Pruvost, R. Perrin.

IX. Physique du globe : *Fondation Fernand Holweck.* — MM. Ch. Maurain, L. de Broglie, J. Chazy, A. Chevalier, A. Pérard, F. Joliot, R. Courrier, J. Cabannes, P. Lejay.

X. Botanique : *Prix Montagne, Foulon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, A. Chevalier, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert, Ph. Guinier.

XI. Économie rurale : *Prix Foulon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, M. Javillier, A. Chevalier, R. Courrier, A. Mayer, M. Lemoigne, Ph. Guinier, R. Dujarric de la Rivière, N....

XII. Anatomie et Zoologie : *Prix Savigny, Pouchard.* — MM. M. Caullery, P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, Chr. Champy.

XIII. Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Bréant, Chaussier, Dusgate.* — MM. P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XIV. Cancer et Tuberculose : *Prix Roberge, Bariot-Faynot, fondation Roy-Vaucouloux.* — MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, A. Lacassagne, G. Guillain.

XV. Physiologie : *Prix Montyon.* — MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

XVI. Applications de la Science a l'Industrie : *Prix Charles Frémont.* — MM. L. de Broglie, R. Esnault-Pelterie, É.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, G. Ramon, R. Courrier, P. Chevenard, G. Darrieus, H. Parodi, R. Perrin.

XVII. Statistique : *Prix Montyon.* — MM. Ém. Borel, L. Blaringhem, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, R. Courrier.

XVIII. Histoire et philosophie des sciences : *Prix Binoux.* — MM. Ém. Borel. M. Caullery, M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie. J. Chazy, P. Montel, R. Courrier, R. Heim.

XIX. Ouvrages de sciences : *Prix Henri de Parville.* — MM. L. Fage, A. de Gramont, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. Ém. Borel, M. Caullery, A. Pérard.

XX. *Médailles Lavoisier, Henri Poincaré.* — MM. L. Fage, A. de Gramont, L. de Broglie, R. Courrier.

XXI. *Prix Gegner, d'Aumale, Charles-Louis de Saulses de Freycinet, Henri Becquerel, Gustave Roux, Mme Victor Noury, fonds des Laboratoires, fondation*

Girbal-Baral, fonds des Bourses, fonds d'assistance. — MM. L. Fage, A. de Gramont, L. de Broglie, R. Courrier; Ém. Borel, G. Bertrand.

XXII. *Prix fondé par l'État* (GRAND PRIX DES SCIENCES PHYSIQUES. — MM. M. Caullery, L. Blaringhem, M. Delépine, A. Chevalier, L. Binet, R. Courrier, R. Leriche, P.-P. Grassé.

XXIII. *Prix Serres.* — MM. M. Caullery, P. Portier, Em. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, P.-P. Grassé, G. Guillain, L. Bazy, Chr. Champy.

XXIV. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES NATURELLES). — MM. M. Caullery, A. Chevalier, Ém. Roubaud, L. Binet, R. Souèges, R. Courrier, Chr. Champy, Ph. Guinier.

XXV. *Prix Marquet* (SCIENCES PHYSIQUES). — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, Ch. Jacob, A. Chevalier, A. Portevin, R. Courrier, Chr. Champy.

XXVI. *Prix Général Muteau, Paul Gallet* (SCIENCES PHYSIQUES). — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, Ch. Jacob, A. Chevalier, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier.

XXVII. *Prix Alexandre Darracq.*—MM. M. Delépine, L. de Broglie, A. Caquot, G. Durand-Viel, R. Esnault-Pelterie, É.-G. Barrillon, J. Pérès, R. Courrier, L. Hackspill.

XXVIII. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. L. Fage; L. de Broglie, R. Courrier; J. Cabannes, G. Ribaud; G. Bertrand, P. Lebeau; P. Portier, L. Binet.

XXIX. *Prix Marie-Guido Triossi* (SCIENCES MATHÉMATIQUES). — MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon.

XXX. *Prix Henri Dechelle* (SCIENCES MATHÉMATIQUES). — MM. L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, A. Pérard, J. Cabannes.

XXXI. *Prix du Docteur et de Madame Henri Labbé.* — MM. G. Bertrand, M. Javillier, L. Binet, R. Courrier, J. Tréfouël, A. Mayer, M. Lemoigne, Chr. Champy.

CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DES AFFAIRES ÉTRANGÈRES** adresse à l'Académie le texte de l'arrêté en date du 5 janvier 1955, portant création du **COMITÉ SCIENTIFIQUE CONSULTATIF DU CONSEIL EUROPÉEN POUR LA RECHERCHE NUCLÉAIRE**, dont MM. les Secrétaires perpétuels seront membres de droit.

Sir **Gavin de Beer**, Correspondant, Président du **XVe Congrès international de Zoologie**, annonce que ce Congrès aura lieu à Londres, du 16 au 23 juillet 1958.

M. **Henri Simonnet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'économie rurale, par la mort de M. *Albert Demolon*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Niels Henrik Abel. Neue biographische Funde*, par Viggo Brun.

2° *Rapport sur l'activité de l'Institut géographique national en* 1950-1951. *Texte* et *Planches*.

3° *Les cellules ont-elles une âme? ou le néo-finalisme vu par un biologiste finaliste*, par Louis Bounoure.

4° *Nouvelles recherches expérimentales sur les origines de la lignée reproductrice chez la Grenouille rousse*, par Louis Bounoure, Régine Aubry et Marie-Louise Huck.

5° Instituto de Oleos (Rio de Janeiro). *Indice bibliografico. Oleos-céras-resinas Vegetais*. Vol. I : A-C.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Généralisation d'une identité de M. Halphen.* Note de M. **André Paul Guinand**, présentée par M. Paul Montel.

Dans une Note récente, M. E. Halphen [1] a démontré l'identité

$$(1)\qquad \int_0^\infty e^{-z^2}(\cos zx + \sin zx)\,\frac{dz}{\sqrt{z}} = \int_0^\infty e^{-\left(z-\frac{x}{2}\right)^2}\,\frac{dz}{\sqrt{z}}.$$

Cette identité est un cas particulier d'une identité plus générale. Soient a, s, θ des nombres réels, $0 < s < 1$, $f(x)$, une fonction définie et intégrable au sens de Lebesgue dans l'intervalle $(0, \infty)$ et pour laquelle l'intégrale $\int_0^1 |f(x)|\,x^{-s}\,dx$ est finie, et

$$(2)\qquad g(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty f(t)\cos xt\,dt,$$

la transformée cosinus de Fourier de $f(x)$.

L'identité que je vais prouver est

$$(3)\qquad \int_0^\infty f(x)\sin(ax+\theta)\,x^{s-1}\,dx$$
$$= \frac{\Gamma(s)}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty \left[g(x+a)\sin\left(\frac{1}{2}s\pi-\theta\right) + g(x-a)\sin\left(\frac{1}{2}s\pi+\theta\right)\right]x^{-s}\,dx.$$

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1305.

D'abord on a

$$\frac{1}{2}[g(x-a)+g(x+a)]=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty f(t)\cos at\cos xt\,dt,$$

et

$$\frac{1}{2}[g(x-a)-g(x+a)]=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty f(t)\sin at\sin xt\,dt.$$

C'est-à-dire que les fonctions $(1/2)[g(x-a)+g(x+a)]$, $f(x)\cos ax$ sont des transformées cosinus de Fourier, et les fonctions $(1/2)[g(x-a)-g(x+a)]$, $f(x)\sin ax$ sont des transformées sinus de Fourier. De plus, les fonctions x^{s-1}, $\sqrt{2/\pi}\,x^{-s}\Gamma(s)\cos(s\pi/2)$ sont aussi transformées cosinus de Fourier, et les fonctions x^{s-1}, $\sqrt{2/\pi}\,x^{-s}\Gamma(s)\sin(s\pi/2)$ sont transformées sinus de Fourier.

Ainsi, par les théorèmes de Parseval [2] pour les transformées de Fourier des deux espèces, on a

$$(4)\qquad \int_0^\infty f(x)\cos ax\,x^{s-1}\,dx=\frac{\Gamma(s)}{\sqrt{2\pi}}\cos\frac{1}{2}s\pi\int_0^\infty\{g(x-a)+g(x+a)\}\,x^{s-1}\,dx,$$

et

$$(5)\qquad \int_0^\infty f(x)\sin ax\,x^{s-1}\,dx=\frac{\Gamma(s)}{\sqrt{2\pi}}\sin\frac{1}{2}s\pi\int_0^\infty\{g(x-a)-g(x+a)\}\,x^{s-1}\,dx.$$

Multipliant (4) par $\sin\theta$ et (5) par $\cos\theta$ et ajoutant les résultats, on obtient l'identité (3). On retrouve l'identité (1) de M. Halphen lorsqu'on pose $\theta=\pi/4$, $s=1/2$, $f(x)=e^{-x^2}$.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les ovales et les ovoïdes*. Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note complète les résultats géométriques et arithmétiques relatifs aux courbes convexes que nous avons établis dans un article « Spirales et ovales » [1] et dans une Note précédente « Une généralisation du théorème de Minkowski » [2].

Définitions. — Les mêmes que dans la Note précédente. En plus appelons *ovoïde* tout volume limité par une surface convexe fermée, *section diamétrale* toute section dont le plan passe par le centre de gravité G. Disons qu'un ovoïde est *centré à l'origine d'un réseau*, si G est l'origine.

Théorème 1. — *Dans l'espace* E_n *le rapport dans lequel* G *divise un diamètre d'un corps convexe est compris entre* $1/n$ *et* n. Les limites ne peuvent être atteintes que pour les cônes généralisés.

---

[2] E. C. Titchmarsh, *Fourier Integrals*, Oxford, 1948, théorème 38.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

[1] *Revue de Math. sp.*, 1953, nos 3 et 4.

[2] *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 483.

Faisons la démonstration pour $n = 3$. — Soit AB un diamètre tel que GA/GB soit minimum. Nous supposerons d'abord que B ne soit pas un point conique de l'ovoïde O, et que A ne soit pas situé dans une facette plane. Soit P un plan ayant avec O le seul point commun A. Un plan P′, parallèle à P, coupe O suivant une courbe convexe. P et la surface conique de sommet B passant par cette courbe limitent un cône C. Quand P′ se déplace parallèlement à lui-même de P au plan parallèle par B, le volume V′ de C croît continuement de zéro à l'infini. Pour une position de P′, il est donc égal au volume V de O. Son centre de gravité G′ est alors plus près de P que G. Donc $GA/GB > G'A'/G'B = 1/3$. Tout autre diamètre du cône donne d'ailleurs une valeur $\geqq 1/3$.

Si A est dans une facette plane, la valeur initiale de V′ est encore inférieure à V; si B est un point conique, le V′ final dépasse encore V (égal si O est un cône) : le raisonnement précédent s'applique.

Théorème 2. — *A un ovale et à une droite quelconque d, on peut toujours associer un ovale, qui a d pour axe de symétrie, tel que les cordes de même niveau perpendiculaires à d soient égales dans les deux courbes.*

Théorème 3. — *A un ovoïde et à une droite quelconque d, on peut toujours associer un ovoïde, qui a d pour axe de révolution, tel que les sections de même niveau perpendiculaires à d soient équivalentes.*

Théorème 4. — *Même énoncé pour les longueurs égales des sections* (au lieu des aires).

Des démonstrations (trop longues pour figurer ici) indiquons seulement qu'elles s'appuient sur l'inégalité de Minkowski relative au prismoïde $2\sqrt{m} \geqq \sqrt{s} + \sqrt{s'}$.

Comme conséquence immédiate on retrouve le théorème capital de Brunn :

Corollaire. — *Les sections parallèles d'un ovoïde ont un seul maximum d'aire ou de longueur.*

Théorème 5. — *Le rapport du volume d'un ovoïde à celui d'un corps détaché par une section diamétrale est inférieur à* $(4/3)^3$. La limite ne peut être atteinte que pour un cône.

a. O *est de révolution.* — Soit P le plan diamétral découpant au-dessus le volume minimum v. Il existe sur l'axe de O, au-dessus de P, un point E tel que le volume du cône qui a E pour sommet et la courbe (O, P) pour base soit égal à v. Il existe également, au-dessous de P, un plan parallèle P′, qui découpe dans la nappe conique précédente un cône C équivalent à O. Le centre de gravité G′ de C étant plus haut que G, le plan parallèle à P par G′ découpe dans le cône un volume v' inférieur à v. Par suite $V/v < V/v' = (4/3)^3$.

b. Cas général. — Cette inégalité est vraie pour l'ovoïde de révolution R, associé à O et à une droite perpendiculaire à P. Or son volume est égal à celui de O, et les volumes détachés par P de R et de O sont égaux.

Théorème 6. — *Si le volume d'un ovoïde de révolution centré à l'origine* G *d'un réseau est supérieur à* $4^4/3^3$ ($\# 9,5$), *il renferme un point entier autre que* G.

Une des parties détachées par le plan diamétral perpendiculaire à l'axe forme avec son symétrique par rapport à G un ovoïde, dont le volume est supérieur à $2 \times (3/4)^3 \times 4^4/3^3 = 8$. D'après le théorème de Minkowski, il renferme donc deux points entiers symétriques. L'un est intérieur à O.

Théorème 7. — *Un ovale centré à l'origine* G *et d'aire supérieure à* $4,5\,n$ *renferme au moins n points entiers autres que* G.

Il existe (Note précédente) un diamètre tel qu'une des parties qu'il détache de O, complétée par une symétrie par rapport à G, forme un ovale d'aire supérieure à $2 \times 4/9 \times 4,5\,n = 4n$. On sait qu'il renferme au moins n couples de points entiers symétriques; n de ces points sont dans O.

Théorème 8. — *Un ovale centré à l'origine et d'aire supérieure à* 9 *renferme au moins deux points entiers symétriques par rapport à* G [3].

D'après le lemme de Blickfeld un ovale d'aire supérieure à 9 renferme un vecteur $\overrightarrow{AB}$ de composantes 3K, 3K′ (K, K′ entiers non tous nuls). Or (théorème 1) l'homothétie (G, — 1/2) donne deux points A′, B′ intérieurs à O. Les points A_1, B_1 qui divisent AB′, BA′ dans le rapport (— 2) sont aussi intérieurs. Or $\overrightarrow{A_1B_1}$, de milieu G, a pour composantes (2K, 2K′).

Théorème 9. — *Le contour d'un ovale (autre qu'un triangle), qui renferme* G *comme seul point entier, porte au plus* 8 *points entiers*. La limite est atteinte pour un parallélogramme dont les côtés, de longueur 2, ont les directions principales du réseau. Le contour triangulaire peut porter au plus 9 points entiers.

Soient $A(x, y)$, $B(x', y')$ deux points entiers portés par le contour de O, rapportés à des axes menés de G dans les directions principales du réseau. L'homothétie (G, — 1/2) associe à B un point B′ intérieur à O. Le point $C[(x-x')/3, (y-y')/3]$ qui partage AB′ dans le rapport (— 2) est aussi intérieur, donc ne peut être entier. Par suite les restes de la division par 3 de (x, y), $(x' y')$ ne sont les mêmes pour les deux couples. Pour un point du contour les restes ne peuvent être nuls à la fois, car à un point (3K, 3K′) correspondrait un point intérieur (K, K′). Il n'y a donc que $3^2 - 1 = 8$ possibilités de répartition des restes à x, y. Cette répartition ne pouvant être la même pour deux points entiers du contour, il y en a 8 au plus [4].

Voici la traduction analytique du résultat de notre dernière Note.

Théorème 10. — *Si* $f(x, y)$ *est une fonction convexe « élargie »* (l'origine est centre de gravité de l'aire J intérieure à $f(x, y) = 1$, au lieu d'en être le centre de symétrie), *il existe au moins deux couples d'entiers* x, y *tels que* $0 < f(x, y) \leq 3\sqrt{2J}$.

---

(3) Les valeurs n et 9 des théorèmes 7 et 8 ne sont sans doute pas strictes; conjecture : $2n$ et 4,5.

(4) Pour les ovales à centre de symétrie, ce théorème a déjà été établi par Minkowski.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Connexions infinitésimales définies sur l'espace fibré des repères affines d'une variété différentiable.* Note de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'espace fibré $\mathcal{E}(V_n)$ des repères affines d'une variété différentiable V_n est homéomorphe à un sous-espace de l'espace fibré des bases de $R\times V_n$. On en déduit la forme générale d'une connexion infinitésimale définie sur $\mathcal{E}(V_n)$. Courbure d'une telle connexion sur laquelle nous reviendrons.

1. On sait qu'une connexion infinitésimale sur un espace fibré principal $E(V, G, p, H)$ où E et la base V sont des variétés différentiables (de classe C^∞), G un groupe de Lie opérant sur lui-même par translation à gauche, est définie par une forme linéaire sur E à valeurs dans l'algèbre de Lie L de G, $\omega(\tau)$, telle que (¹) :

a. Si τ est tangent à la fibre, $\omega(\tau)$ est l'élément de L engendré par τ;

b. $\omega(D_g\tau)=(\text{adj}.g^{-1})\omega(\tau)$, où D_g est la translation à droite par g.

Dans la suite nous envisagerons deux espaces fibrés principaux naturellement associés à une variété V_n :

— l'espace $E(V_n)$ des *bases* des espaces vectoriels T_x tangents aux différents points x de V_n;

— l'espace $\mathcal{E}(V_n)$ des *repères* des T_x considérés comme espaces affines, un repère étant l'ensemble d'un vecteur ξ et d'une base de T_x.

Le groupe structural de $E(V_n)$ [resp. $\mathcal{E}(V_n)$] est le groupe linéaire $GL(n, R)$ [resp. le groupe affine $\mathcal{A}(n)$]. Une connexion infinitésimale définie sur $E(V_n)$ [resp. $\mathcal{E}(V_n)$] sera appelée connexion *linéaire* (resp. *affine*) sur V_n (²).

2. A un système de coordonnées locales (x^i) (i et tout indice latin $=1, \ldots, n$; dans V_n se trouve naturellement associé un système de coordonnées locales $(x^i\; A^i_j;\; \xi^i)$ dans $\mathcal{E}(V_n)$: pour $z\in\mathcal{E}(V_n)$ la matrice $A=(A^i_j)$ définit, par rapport à la base naturelle (e_i) associée au système (x^i), la base (f_i) déterminée par z; les (ξ^i) sont les composantes, par rapport à la base (f_i), du vecteur ξ déterminé par z.

Soit $E(V_{n+1})$ l'espace fibré des bases de la variété V_{n+1}, produit topologique $R\times V_n$. Au système de coordonnées locales (x^i) dans V_n correspond naturellement un système de coordonnées locales $(x^\alpha;\; B^\alpha_\beta)$ (α, β et tout indice grec $=0, 1, \ldots, n$) dans $E(V_{n+1})$. En chaque point de V_{n+1}, restreignons-nous aux bases définies, par rapport à la base naturelle (e_α), par les matrices $B=(B^\alpha_\beta)$ telles que : $B^0_i=0$, $B^0_0=1$. Elles déterminent un sous-espace $E(V_{n+1}, \Gamma)$

(¹) *Cf.* Ambrose et Singer, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1953, p. 428-443; Lichnerowicz, *Groupes d'holonomie*, Conférence au Congrès d'Amsterdam, 1954, (sous presse).

(²) Dans la terminologie usuelle, une connexion *affine* est ce que nous appelons connexion *linéaire*. Nous employons cette dénomination pour mettre en évidence les groupes structuraux des espaces fibrés correspondants.

de $E(V_{n+1})$, espace fibré principal de base V_{n+1} et de groupe Γ, sous-groupe de $GL(n+1, R)$. Soit $E(V_n, \Gamma)$ la restriction de $E(V_{n+1}, \Gamma)$ à la partie située au-dessus de la sous-variété $x^0 = 0$ (identifiée à V_n). Au système de coordonnées locales (x^i) dans V_n correspond naturellement un système de coordonnées locales $(x^i; B^i_\alpha)$ dans $E(V_n, \Gamma)$.

Au point $z(x^i; A^i_j; \xi^i)$ de $\mathcal{E}(V_n)$, associons le point $t(x^i; B^i_\alpha)$ de $E(V_n, \Gamma)$ défini par : $B^i_j = A^i_j$, $B^i_0 = A^i_h \xi^h$. Pour z fixé, t ne dépend pas du système de coordonnées locales choisi dans V_n. L'application ainsi obtenue, désignée par φ, est un *homéomorphisme* différentiable (de classe C^∞) de $\mathcal{E}(V_n)$ sur $E(V_n, \Gamma)$. Sa restriction à une fibre permet de définir un *isomorphisme* de $\mathfrak{A}(n)$ sur Γ. Dans la suite L désignera l'algèbre de Lie de $\mathfrak{A}(n)$, A celle de Γ. Nous énoncerons,

THÉORÈME 1. — *Les espaces fibrés $\mathcal{E}(V_n)$ et $E(V_n, \Gamma)$ sont homéomorphes. L'homéomorphisme φ détermine une correspondance biunivoque entre les connexions infinitésimales définies sur les deux espaces.*

3. Les connexions infinitésimales définies sur $E(V_n, \Gamma)$ peuvent être déduites naturellement de celles définies sur $E(V_{n+1})$. Toute connexion sur $E(V_n, \Gamma)$ détermine, sur chaque voisinage de coordonnées locales de V_n muni d'une section locale, une 1-forme locale (χ^i_j, χ^i_0) à valeurs dans A. Si $(\hat{\chi}^i_j, \hat{\chi}^i_0)$ est la forme correspondant à la section locale naturelle,

$$(1) \qquad \chi^i_j = \bar{B}^i_h \hat{\chi}^h_l B^l_j + \bar{B}^i_h dB^h_j, \qquad \chi^i_0 = \bar{B}^i_h \hat{\chi}^h_l B^l_0 + \bar{B}^i_h \hat{\chi}^h_0 + \bar{B}^i_h dB^h_0$$

où B est la matrice définissant la section locale envisagée, $\bar{B}$ la matrice inverse.

A toute connexion sur $\mathcal{E}(V_n)$ se trouvent associées de façon analogue des formes locales (ω^i_j, ω^i_0) [resp. $(\hat{\omega}^i_j, \hat{\omega}^i_0)$] à valeurs dans L, définies sur chaque voisinage de coordonnées muni d'une section locale (resp. de la section locale naturelle). Il résulte du théorème 1 que ces formes satisfont aux relations déduites de (1) en y remplaçant chaque élément par l'élément homologue dans l'homéomorphisme $\overset{-1}{\varphi}$. On obtient

THÉORÈME 2. — *Toute connexion affine sur V_{n+1} est définie par la donnée, en chaque point $z(x; f_i; \xi^i)$ de $\mathcal{E}(V_n)$, d'une 1-forme $\omega(\tau)(\omega^i_j, \omega^i_0)$ à valeurs dans L, où les (ω^i_j) définissent une connexion linéaire sur V_n et*

$$\omega^i_0 = t^i_j \theta^j + \nabla\xi^i \qquad [\theta^j = \theta^j(p\tau)]$$

(t^i_j) étant un tenseur différentiable arbitraire sur V_n, une fois covariant, une fois contravariant, (θ^i) la cobase duale de (f_i) et ∇ le symbole de différentiation absolue par rapport à la connexion linéaire (ω^i_j) (3).

(3) Ce théorème peut naturellement être établi en remarquant que toutes les connexions sur $\mathcal{E}(V_n)$ s'obtiennent en ajoutant une 1-forme tensorielle de type (adj. g^{-1}) à la forme définissant une connexion particulière et en prenant pour celle-ci l'une des connexions considérées par Lichnerowicz.

4. La *courbure* d'une connexion affine (ω_j, ω'_0) est définie par la 2-forme Ω à valeurs dans L déterminée par

$$(3) \qquad \Omega^i_j = d\omega^i_j + \omega^i_h \wedge \omega^h_j, \qquad \Omega^i_0 = d\omega^i_0 + \omega^i_h \wedge \omega^h_0.$$

Les (Ω^i_j) définissent *la forme de courbure de la connexion linéaire* (ω^i_j) et

$$(4) \qquad \Omega^i_0 = d\psi^i + \omega^i_h \wedge \psi^h + \Omega^i_h \xi^h \qquad (\text{où } \psi^i = t^i_j \theta^j)$$

CALCUL ANALOGIQUE. — *Emploi de la cuve rhéographique conjuguée dans l'étude des systèmes à symétrie de révolution.* Note (*) de M. **Claude Germain**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous montrons que l'analogie à la cuve rhéographique dite « conjuguée » proposée par Peierls pour l'étude des champs magnétiques à symétrie de translation peut également s'appliquer au cas de symétrie de révolution. Nous proposons un montage permettant la réalisation de cette analogie.

1. R. E. Peierls a montré l'existence d'une analogie formelle entre les équations de l'électrocinétique et celles de la magnétostatique dans le cas de la symétrie de translation [1]. Cette méthode a été mise en pratique par D. F. Bracher [2].

Le nombre considérable d'appareils à symétrie de révolution nous a conduit à chercher une extension de cette analogie.

Considérons un milieu magnétique à symétrie de révolution $(Orz\theta)$. Soit $\vec{A}$ le potentiel vecteur de l'induction $\vec{B}$ $(\vec{B} = \text{rot}\,\vec{A})$ $\vec{j}$ le vecteur densité de courant fourni par les bobines magnétisantes; ces quantités se réduisent à leurs composantes transversales A_0, j_0. Si d'autre part μ_0 et μ_r désignent respectivement la perméabilité du vide et la perméabilité relative du milieu, la relation fondamentale

$$\text{rot}\,\text{rot}\,\vec{A} = \mu_0\,\mu_r\,\vec{j}$$

se réduit par suite à la seule équation scalaire

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial z}(rA_0)\right] + \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{1}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}(rA_0)\right] = -\,\mu_0\,\mu_r\,j_0.$$

Les problèmes présentent en général plusieurs milieux magnétiques homogènes μ_{r_1}, μ_{r_2}, ...; rappelons les conditions aux limites aux surfaces de séparation

$$(2) \qquad \left[\frac{1}{\mu_{r_1}}\,\frac{\partial}{\partial n}(rA_0)\right]_1 = \left[\frac{1}{\mu_{r_2}}\,\frac{\partial}{\partial n}(rA_0)\right]_2,$$

$$(3) \qquad \left[\frac{\partial}{\partial t}(rA_0)\right]_1 = \left[\frac{\partial}{\partial t}(rA_0)\right]_2.$$

(*) Séance du 24 janvier 1955.

(1) *Nature*, London, 158, 1947, p. 851.

(2) *University of Birmingham* (*Thèse* 1950).

La première traduit le théorème d'Ampère $\text{rot}\,\vec{H} = 0$, la seconde exprime le théorème de Gauss $\text{div}\,\vec{B} = 0$.

2. Soit maintenant un milieu conducteur à deux dimensions (Oxy) dont la conductibilité $\sigma = K/y$ est fonction de y seulement; les sources de courant, de débit spécifique d sont supposées réparties sur la surface conductrice. Si $\vec{i}$ désigne ici le vecteur densité de courant, l'équation locale $\text{div}\,\vec{i} = d$ avec $i = -\sigma\,\text{grad}\,V$ donne la relation

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{K}{y}\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{K}{y}\frac{\partial V}{\partial y}\right] = -d. \tag{4}$$

Les conditions aux limites entre deux milieux homogènes de conductibilités $\sigma_1 = K_1/y$ et $\sigma_2 = K_2/y$ s'écrivent

$$\left[K_1\frac{\partial V}{\partial n}\right]_1 = \left[K_2\frac{\partial V}{\partial n}\right]_2, \tag{5}$$

$$\left[\frac{\partial V}{\partial t}\right]_1 = \left[\frac{\partial V}{\partial t}\right]_2, \tag{6}$$

relations exprimant respectivement la conservation de l'électricité et la continuité de la fonction potentiel.

L'examen des groupes de relations (1), (2), (3) d'une part, et (4), (5), (6) d'autre part, montre leur identité si l'on fait correspondre rA_0 et V; $\mu_r\mu_0$ et $1/K$; j_0 et d; z et x; r et y.

Les méthodes électriques classiques permettent la mesure précise par opposition de V et de grad V. On peut ainsi ramener à ces méthodes la mesure de rA_0 et de B en procédant par analogie, et déterminer la carte du champ magnétique en ayant tracé la carte du champ électrique sur la surface considérée. Suivant les formules classiques de la magnétostatique $\vec{B}$ et $\vec{E}$ sont perpendiculaires et proportionnels en des points conjugués.

3. En définitive, pour réaliser le modèle électrique d'un appareil magnétique à symétrie de révolution, nous en considérons un plan méridien et nous le « traduisons » par une surface plane conductrice en vertu de la correspondance (7) : cette surface doit être alimentée par des sources de débit spécifique d proportionnel au courant j_0 des bobines magnétisantes; elle doit d'autre part offrir des conductibilités en $1/\mu_{r1}y, \ldots$ ce qui constitue la seule difficulté de réalisation.

On peut résoudre cette difficulté en employant suivant les indications de L. Malavart ([3]) une cuve électrolytique à profondeur variable, ici proportionnelle à $1/y$ (cuve hyperbolique). Dans une prochaine Note nous donnerons des exemples de réalisations permettant de discuter la précision de cette analogie.

([3]) *Techniques générales du Laboratoire de Physique*. 2, p. 264, Éditions du *CNRS*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une hypothèse de Feller à propos de l'équation de Kolmogoroff.* Note de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous désignerons par $C[r_1, r_2]$ l'espace de Banach des fonctions continues sur le segment fermé $[r_1, r_2](-\infty \leqq r_1 < r_2 \leqq +\infty)$, muni de la topologie de la convergence uniforme. Nous considérerons $T_t(t > 0)$ un semi-groupe d'endomorphismes de C qui est fortement continu pour $t > 0$, ou ce qui est équivalent tel que $< g, T_t f >$ est t-mesurable quelles que soient la fonction f de C et la mesure g du dual de C. Pour les semi-groupes qui jouissent aussi des trois propriétés suivantes : 1° T_t transforme toute fonction continue non négative en une fonction de même nature; 2° $T_t 1 = 1$ où 1 est l'unité de C; 3° si $f = 0$ sur un voisinage du point x, $T_h f(x) = o(h)$; Feller a émis la conjecture que l'opérateur infinitésimal Ω du semi-groupe est un opérateur différentiel du second ordre. Sous l'hypothèse supplémentaire H : toute fonction du domaine de $\Omega[D(\Omega)]$ est deux fois différentiable dans C, Feller prouve que Ω est de la forme

$$a(x)\frac{d^2}{dx^2} + b(x)\frac{d}{dx}$$

en tout point vérifiant une condition de régularité très générale.

Nous avons pu montrer que l'hypothèse H était inutile; obtenant ainsi une caractérisation simple des processus de Markoff du type purement continu sur la droite réelle. Nous croyons que Feller a obtenu, sans les avoir publiés encore, des résultats semblables aux nôtres : son raisonnement n'est sans doute pas le même. D'autre part un récent article de Leader donnait déjà la forme de Ω en chaque point de $[r_1, r_2]$; mais outre qu'il n'y était rien dit du comportement local, ni à plus forte raison global de Ω, des formes de Ω qui n'existent effectivement pas y étaient introduites.

Notre résultat est basé sur le lemme suivant : si f et g appartiennent à $D(\Omega)$ et si au point x Ωf ou Ωg n'est pas nul, alors $\partial f/\partial g$ existe et est continue sur un voisinage du point x; $\partial f/\partial g$ qui est défini comme

$$\lim_{h \to 0} \frac{f(z+h) - f(z)}{g(z+h) - g(z)}$$

est supposé prendre ses valeurs sur la droite réelle compactifiée par l'adjonction d'un seul point à l'infini. Dans la suite, toutes les dérivées introduites seront finies.

Le point x sera dit régulier, du premier ou du second type singulier, ou irrégulier selon : 1° qu'il existera une fonction u monotone en x et une fonction v admettant un extremum en x telles que $\Omega u(x) \neq 0$ et $\Omega v(x) \neq 0$; 2° que u

existe, mais que v n'existe pas, ou l'inverse; 3° que ni u, ni v n'existent. L'ensemble des points réguliers et l'ensemble des points réguliers ou du premier type singulier sont des ouverts; un point du second type singulier est nécessairement isolé; les points irréguliers forment un fermé. La classification est exclusive. Notre résultat fondamental est alors que tout point régulier x admet un voisinage sur lequel :

$$\Omega f(z) = \Omega u(z)\frac{\partial f}{\partial u}(z) + \left[\Omega v(z) - \frac{\partial v}{\partial u}(z)\Omega u(z)\right]\frac{\partial\left[f - \frac{\partial f}{\partial u}(z)u\right]}{\partial\left[v - \frac{\partial v}{\partial u}(z)u\right]}(z)$$

dès que f appartient à $D(\Omega)$; u et v sont les fonctions introduites dans la définition de la régularité du point x. La formule se simplifie en un point singulier : le second ou le premier terme du second membre est nul; enfin en un point irrégulier $\Omega f(x) = 0$ quel que soit f appartenant à $D(\Omega)$.

Introduisons l'hypothèse H sous la forme : les fonctions x et x^2 appartiennent à $D(\Omega)$; alors moyennant des conditions de non annulation de $\Omega(x)$ et $\Omega(x^2)$, nous aurons : $\Omega f(z) = a(z)(\partial^2 f/\partial x^2)(z) + b(z)(\partial f/\partial x)(z)$. Supposons que nous nous soyons donné un processus de Markoff sur la droite réelle qui définisse un semi-groupe fortement continu sur C et tel que la condition 3° soit remplie; ces conditions sont équivalentes aux hypothèses suivantes faites sur les probabilités de passage $P(t; x, I)$: P est mesurable en t, et en x, P est une mesure en I et $P(t, x, F) = o(t)$, si x n'appartient pas au fermé F; à un tel processus, appelé par Feller processus de diffusion, est associé un opérateur différentiel du second ordre tel que nous l'avons défini; si nous ajoutons les hypothèses (d'ailleurs sans contenu physique) : x et x^2 ainsi que les fonctions de répartition de passage appartiennent à $D(\Omega)$ alors l'équation de Kolmogoroff est satisfaite sous sa forme habituelle.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la résistance d'un corps de révolution effilé en mouvement accéléré ou décéléré.* Note de M. **Alexis von Baranoff**, présentée par M. Maurice Roy.

La présente Note complète les résultats obtenus par John W. Miles [1] pour le calcul de la résistance d'un corps de révolution à incidence nulle dont la vitesse atteint la vitesse du son en mouvement uniformément accéléré ou décéléré. Elle permet de prévoir la résistance du corps après franchissement de la vitesse du son.

1° Si un corps franchit la vitesse du son en mouvement accéléré ou décéléré, un phénomène nouveau apparaît : le corps accéléré rejoint les perturbations créées pendant son parcours subsonique; le corps décéléré est influencé par son passé supersonique.

---

[1] *J. Aer. Sc.*, 21, n° 9, 1954, p. 644.

2° Nous avons limité l'étude ci-après au calcul de la résistance d'un corps de révolution très effilé et pointu, pour utiliser la méthode des petites perturbations. Dans le cadre de cette théorie, l'effet d'un corps de révolution effilé sur le champ d'écoulement est équivalent à celui d'une répartition de sources sonores d'intensités :

$$(1) \qquad F(x,\, t) = V(t)\, S'\left(x - \frac{1}{l}\int_0^t V\,dt\right),$$

où V est la vitesse du corps orientée vers les x croissants;
S′, la dérivée de l'aire des couples;
x, l'abscisse relative à des axes fixes, rapportée à la longueur l du corps;
t, le temps.

Le potentiel du champ créé par la répartition de sources est

$$(2) \qquad \varphi = \frac{l}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{F\left(x',\, t - \frac{l}{a}\sqrt{(x-x')^2+r^2}\right)dx'}{\sqrt{(x-x')^2+r^2}};$$

où r est la distance à l'axe de symétrie rapportée à l;
a la vitesse du son

Si l'origine du temps est prise au moment où le corps est à la vitesse du son, la vitesse est de la forme : $V(t) = a + bt$, où b est l'accélération constante, positive ou négative.

3° Pour utiliser les formules (1) et (2), il faut remarquer que les ondes sonores émises à l'instant $t = \tau$ par une source en $x = x'$ agissent au temps $t > \tau$ sur une sphère mobile. Un point x, r, t est donc influencé par l'ensemble des sources x', τ pour lesquelles :

$$(3) \qquad \tau = t - \frac{l}{a}\sqrt{(x-x')^2+r^2}$$

et cette relation définit, dans le plan x', τ, une branche d'hyperbole, qui fixe le domaine d'intégration.

4° Pour calculer la résistance T, il suffit de déterminer, par la formule de Bernoulli, le coefficient de pression et de l'intégrer, pondéré de l'élément de surface, sur l'ensemble du corps. Les calculs, trop longs pour être développés ici, montrent que, si $|b|\,l \ll V^2$, la résistance est essentiellement fonction du coefficient μ déjà introduit par Miles :

$$(4) \qquad \mu = (M-1)\sqrt{\frac{a^2}{2\,|b|\,l}},$$

où $M = V(t)/a$; et que si T_0 désigne la résistance d'onde, indépendante du nombre de Mach dans le domaine de validité des approximations faites

$$(5) \qquad T - \frac{1}{2}T_0 = \sigma\frac{\rho}{2}V^2 l^2 G(\sigma\mu),$$

où σ est le signe de l'accélération b, et où $G(\sigma\mu)$ est défini par les expressions

$$(6)\quad G(\sigma\mu) = \frac{1}{2\pi}\int_0^1 S''(\xi)\,d\xi\int_0^{\xi} S''(\xi')\log\left[\sigma\mu+\sqrt{(\sigma\mu)^2+\xi-\xi'}\right]d\xi' \qquad (\sigma\mu \leqq 0),$$

$$\begin{aligned}(7)\quad G(\sigma\mu) = {} & \frac{1}{2\pi}\int_0^{1-(\sigma\mu)^2} S''(\xi)\,d\xi\int_0^{\xi+(\sigma\mu)^2} S''(\xi')\log\left[\sigma\mu+\sqrt{(\sigma\mu)^2+\xi-\xi'}\right]d\xi' \\ & +\frac{1}{2\pi}\int_{1-(\sigma\mu)^2}^{1} S''(\xi)\,d\xi\int_0^{1} S''(\xi')\log\left[\sigma\mu+\sqrt{(\sigma\mu)^2+\xi-\xi'}\right]d\xi' \\ & -\frac{1}{2\pi}\int_0^{1-(\sigma\mu)^2} S''(\xi)\,d\xi\int_{\xi}^{\xi+(\sigma\mu)^2} S''(\xi')\log\left[\sigma\mu-\sqrt{(\sigma\mu)^2+\xi-\xi'}\right]d\xi' \\ & -\frac{1}{2\pi}\int_{1-(\sigma\mu)^2}^{1} S''(\xi)\,d\xi\int_{\xi}^{1} S''(\xi')\log\left[\sigma\mu-\sqrt{(\sigma\mu)^2+\xi-\xi'}\right]d\xi' \qquad (0 \leqq \sigma\mu \leqq 1).\end{aligned}$$

La formule (6) se rapporte au cas $t \leqq 0$ déjà traité par Miles; la formule (7) se rapporte au cas $t > 0$ et constitue l'apport original de la présente Note. La formule relative au cas $\sigma\mu > 1$ de moindre intérêt pratique n'est pas donnée ici.

5° L'application a un corps de méridienne parabolique : $R = 2\delta x(1-x)$ conduit au résultat suivant, établi dans l'hypothèse que le nombre de Mach du corps, dont la longueur est 9 m, varie de 0,98 à 1,02 avec une accélération $b = 2\ \mathrm{m/s^2}$:

t/s.	$\frac{T}{T_0}$.	t/s.	$\frac{T}{T_0}$.
— 3,0	0,0136	0,6	0,5652
— 2,4	0,0203	1,2	1,0030
— 1,8	0,0326	1,8	1,2468
— 1,2	0,0578	2,4	1,0734
— 0,6	0,1139	3,0	0,9990
0	0,2500		

La durée d'établissement du régime d'écoulement est assez longue pour que la résistance T diffère considérablement de la résistance T_0 du régime permanent.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les changements rapides de la structure fine de la chromosphère, au voisinage d'un centre d'activité.* Note de Mlle **Sarah Lee Lippincott**, présentée par M. André Danjon.

Les éléments de la structure fine de la chromosphère ont été mesurés sur une séquence de poses cinématographiques. On étudie leur mouvement, leur durée de vie et leurs dimensions.

En 1942, B. Lyot avait réussi, à l'Observatoire du Pic du Midi, une séquence cinématographique de la chromosphère solaire sur un centre d'activité (taches et facules) et ses alentours. L'instrument utilisé était

un filtre polarisant isolant une bande de 1,5 Å, centrée sur H_α. Les poses étaient de 1/40e de seconde et la cadence de deux poses par minute. Sur le film, l'image solaire était agrandie à un diamètre compris entre 15 et 20 cm [1].

La série prise dans la matinée du 25 août 1942 est la mieux adaptée à l'étude des variations de la structure chromosphérique fine, dont les éléments, que je propose de dénommer « *fibrilles* », ont, autour des centres d'activité, une disposition qui rappelle celle des lignes de force d'un champ magnétique.

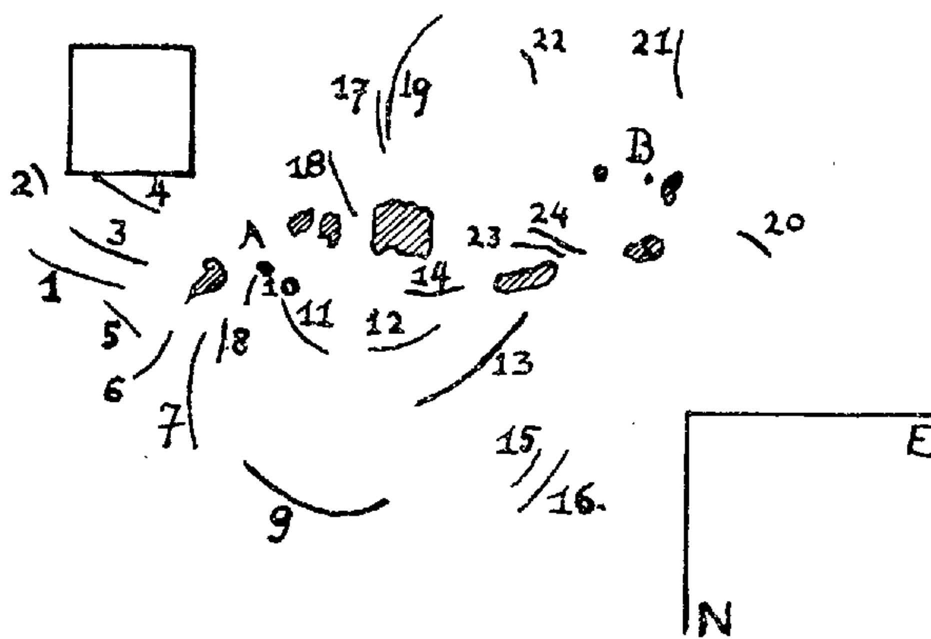


Schéma du centre d'activité. Les aires hachurées représentent les ombres des taches; les traits numérotés, les fibrilles mesurées.

Après sélection des 65 meilleures images obtenues durant 3 h d'observation, les poses choisies ont été agrandies sur papier dans le rapport 4,75. Dans ces conditions, 1 mm = 2″,65, ce qui, en ce point de la sphère solaire, représente 2 500 km. Les positions des extrémités de 24 fibrilles ont été mesurées en coordonnées rectangulaires par rapport à deux petites taches (A et B sur la figure), qui sont demeurées très stables pendant l'observation. En principe, les mesures ont été faites à 0,2 mm près (0″,5), mais, fréquemment, l'agitation des images, le contraste insuffisant du fond ou la superposition de plusieurs fibrilles diminuait la précision. La durée de vie moyenne est, avec des fluctuations de visibilité, de 34 m; parmi les 24 fibrilles mesurées, 10 durèrent plus de 10 m sans interruption; leur longueur moyenne était de 12 500 km,.mais était sujette à d'importantes variations. Leur largeur moyenne, plus constante, était de 2 000 km. En suivant le mouvement des extrémités, il est apparu qu'il n'y avait pas, à vrai dire, de mouvement propre général de la fibrille entière, mais une fluctuation désordonnée et, parfois, une fusion apparente ou réelle avec d'autres fibrilles. Le mouvement d'une extrémité dans un sens donné

---

[1] *Ann. Astrophys.*, 7, 1944, p. 45.

durait environ 8 m, avec une vitesse moyenne de 7 km/s. La comparaison des changements de position de l'extrémité la plus proche du groupe de taches et de l'autre n'indique entre elles aucune différence de stabilité.

Une aire de 25 000 km de côté (indiquée sur la figure par le carré) arbitrairement choisie dans le centre d'activité, a été examinée pour déterminer la stabilité d'alignement des fibrilles. Pendant les intervalles 7h14m-7h19m; 7h28m-7h35m; 7h44m-7h58m, les images furent remarquablement calmes et les clichés correspondants sont spécialement adaptés à la détermination de l'orientation des fibrilles. 21 poses ont été étudiées et ont fourni 241 mesures : l'orientation moyenne au cours des trois intervalles de temps indique que, entre 7h14m et 7h58m, les fibrilles étaient stables en direction, à quelques degrés près, ce qui représente l'approximation des mesures. Il n'est pas possible de préciser davantage la durée de ces alignements, sans observations presque ininterrompues, car la plupart des fibrilles sont très fluctuantes; il est souvent arrivé qu'on ait observé une fibrille à la position occupée plusieurs minutes auparavant par une formation similaire, alors que rien n'y était discernable entre les deux observations. On peut se demander si, pendant la disparition, la matière était passée à un autre niveau, hors de la bande passante du filtre, ou si, au contraire, certaines conditions physiques se maintenant à un endroit donné, des formations similaires peuvent y apparaître à des intervalles de temps variables. Il faut aussi tenir compte dans l'interprétation de ce phénomène, de l'effet de l'agitation des images ou des faibles variations de la bande passante, dont la position n'était pas parfaitement invariable dans le premier filtre réalisé.

Ces résultats préliminaires permettent de préciser les conditions instrumentales nécessaires à une étude plus poussée des fibrilles et de leurs rapports avec les grains chromosphériques : excellentes images astronomiques, image solaire de grand diamètre, constance absolue de la bande passante du monochromateur au cours de l'enregistrement, fréquence plus grande des images.

RADIOASTRONOMIE. — *Observations interférométriques du rayonnement solaire sur* 9350 MHz. Note de MM. **Iadine Alon**, **Jacques Arsac** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

On déduit des mesures interférométriques sur 9350 MHz la distribution de brillance sur le disque solaire. L'existence d'un limbe brillant est confirmée.

Pour préciser la distribution de la brillance radioélectrique sur le disque solaire, des observations sur 9350 MHz ont été effectuées en 1953 (1) à

(1) I. Alon, J. Arsac et J.-L. Steinberg, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 300.

l'aide d'un interféromètre à deux antennes. Le seul résultat retenu de ces mesures était que pour une distance entre antennes de 125 longueurs d'onde (à 1,5 longueur d'onde près) les franges d'interférences dues au mouvement du Soleil dans l'aérien disparaissaient. Les mesures n'avaient pu être poussées jusqu'à des distances entre antennes supérieures à cause du faible niveau du signal reçu (gain d'antenne trop faible, pertes dans les guides d'ondes, sensibilité insuffisante).

De nouvelles observations interférométriques ont été effectuées durant les trois derniers mois de 1954 à Marcoussis (Seine-et-Oise) avec un récepteur sans permutation et deux miroirs paraboliques fournissant un faisceau de réception de 2° d'ouverture à demi-puissance dans le plan vertical, et de 7° dans le plan horizontal. L'élévation maxima de température d'antenne due au passage du Soleil est d'environ 100° K par antenne, soit 2% de la puissance de bruit produite par le récepteur. Nous estimons que cette sensibilité nous permet de mesurer avec certitude des taux d'interférences supérieurs à 2,5%, soit des franges d'amplitude supérieure à 10° K (*fig.* 1).

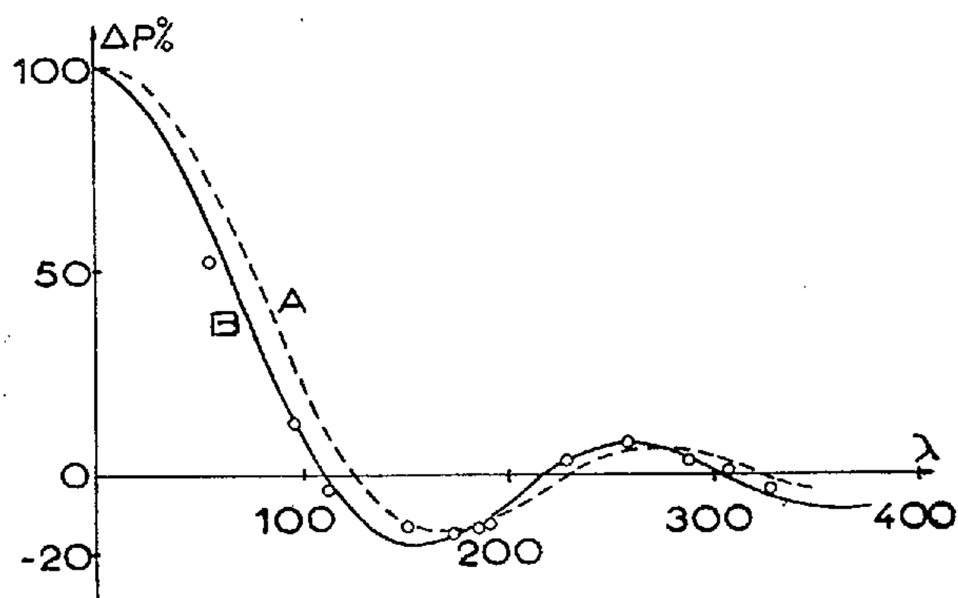


Fig. 1.

○, points expérimentaux; A, courbe correspondante pour une répartition uniforme; B, courbe pour une répartition déduite des données optiques (2).

Les résultats obtenus sont les suivants :

Espacement en longueurs d'ondes	53	97	114	152	174	192	230	260	285	306	330
Pourcentage d'interférences	52	14	3	12,3	16	13	3,7	8	3	(1,5)	3

La figure 1 précise le premier zéro d'interférences à 120 longueurs d'ondes (compatible avec une légère modification de la répartition de brillance sur le disque entre 1953 et 1954) (3), (4).

(2) J. F. Denisse, *Ann. Astrophys.*, 13, 1950, p. 185.

(3) A. E. Covington, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 36, 1948, p. 454.

(4) J. C. Lehany et D. E. Yabsley, *Aust. J. Sc. Res.*, A. 2, 1949, p. 322.

La transformation de Fourier appliquée à la courbe de la figure 1 permet de calculer la courbe de la brillance du Soleil intégrée suivant la dimension perpendiculaire à l'équateur céleste. Cette courbe indiquée sur la figure 2

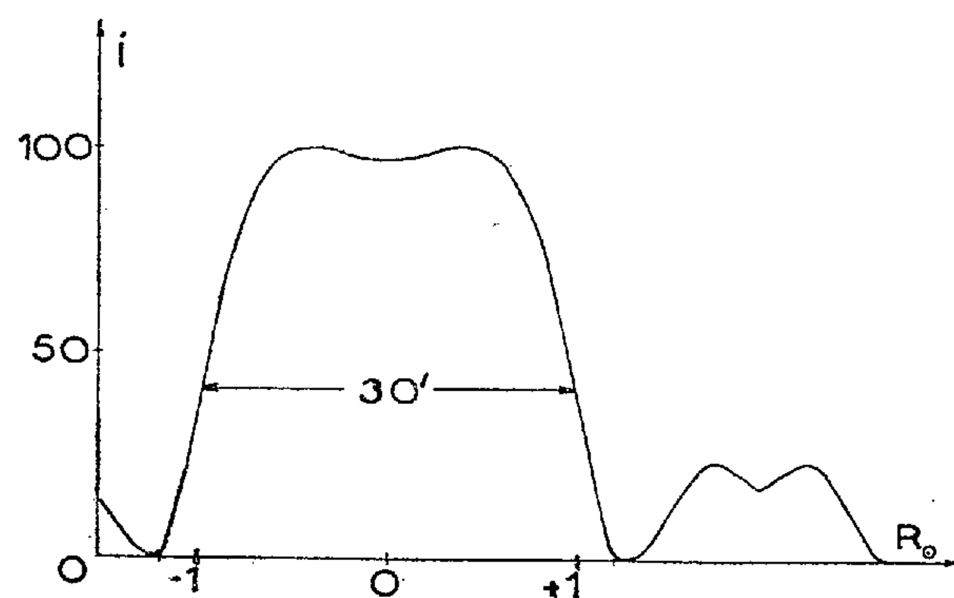


Fig. 2.

fait apparaître le phénomène de Gibbs (comportement analogue à l'effet d'un lobe secondaire) dû à la dimension finie de l'interféromètre : elle confirme partiellement les mesures faites en 1953 :

1° Le diamètre apparent du Soleil très légèrement supérieur à celui du Soleil visible.

2° La partie centrale plate de la courbe II et les flancs assez raides ne sont compatibles qu'avec un renforcement de la brillance sur le bord du disque.

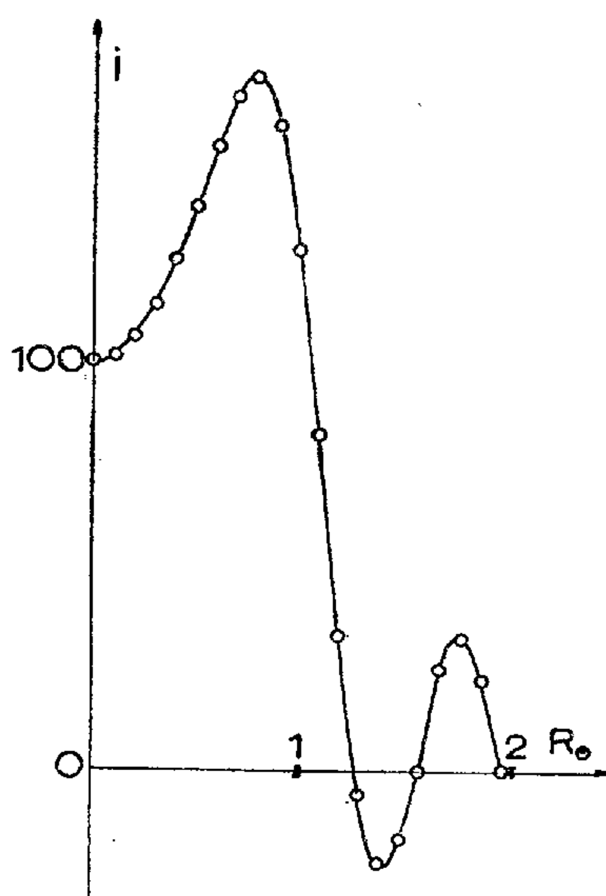


Fig. 3.

Une transformation de Hankel, appliquée à la même courbe de la figure 1, donne la répartition de brillance suivant un rayon du disque solaire

en supposant la symétrie circulaire de cette répartition (*fig.* 3). On remarque un phénomène de Gibbs encore plus notable dû à la convergence moins rapide de la série utilisée.

Dans une publication ultérieure, on discutera la précision de ces mesures et les limites d'utilisation de ces méthodes dans le cas du Soleil observé en ondes centimétriques.

RELATIVITÉ. — *Les équations du champ pour un schéma fluide-champ électromagnétique*. Note de M. **Pham Mau Quân**, présentée par M. Joseph Pérès.

Généralisation relativiste des équations macroscopiques de l'électromagnétisme. Expression du tenseur d'impulsion-énergie pour un schéma fluide-champ électromagnétique. Les équations de mouvement du schéma.

1. Considérons un domaine D de l'espace-temps de la relativité générale, muni de la métrique d'univers $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$ (α, β, ... = 0, 1, 2, 3). La distribution énergétique dans D est schématisée sous forme de fluide. Les phénomènes calorifiques et électromagnétiques ne sont pas négligés. Un tel schéma sera dit *schéma fluide-champ électromagnétique*. Il sera caractérisé par les données suivantes : densité propre ρ, vecteur vitesse unitaire $\vec{u}$, tenseur des pressions propres $\pi_{\alpha\beta}$, champ des températures propres θ, et les tenseurs champ électromagnétique $H_{\alpha\beta}$, $G_{\alpha\beta}$.

2. On appellera respectivement *tenseur champ électrique-induction magnétique et tenseur induction électrique-champ magnétique*, les tenseurs antisymétriques $H_{\alpha\beta}$ et $G_{\alpha\beta}$ dont les composantes relatives au repère propre (¹) en chaque point x de D, ont pour valeurs :

$$\begin{pmatrix} 0 & E_1 & E_2 & E_3 \\ -E_1 & 0 & B_3 & -B_2 \\ -E_2 & -B_3 & 0 & B_1 \\ -E_3 & B_2 & -B_1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 0 & D_1 & D_2 & D_3 \\ -D_1 & 0 & H_3 & -H_2 \\ -D_2 & -H_3 & 0 & H_1 \\ -D_3 & H_2 & -H_1 & 0 \end{pmatrix}.$$

On posera $\overset{*}{H}{}^{\alpha\beta} = (1/2)\eta^{\alpha\beta\gamma\delta} H_{\gamma\delta}$ et $\overset{*}{G}{}^{\alpha\beta} = (1/2)\eta^{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\gamma\delta}$.

On peut alors généraliser les équations classiques de Maxwell dans la matière sous la forme invariante

$$(2.1) \qquad \nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = J^\beta \qquad \nabla_\alpha \overset{*}{H}{}^{\alpha\beta} = 0$$

J^β est le vecteur courant électrique qui se décompose comme

$$(2.2) \qquad J^\beta = \delta u^\beta + \Gamma^\beta$$

(¹) Pham Mau Quan, *Thèse*, Paris, 1954.

où δ représente la densité de charge électrique et Γ^β, orthogonal à u^β, rend compte de la conduction électrique.

Il faut ajouter les équations de liaison ([2])

(2.3) $$u^\alpha G_{\alpha\beta} = l u^\alpha H_{\alpha\beta} \qquad m u^\alpha \overset{*}{G}_{\alpha\beta} = u^\alpha \overset{*}{H}_{\alpha\beta}$$

et la relation

(2.4) $$\Gamma^\beta = \sigma u_\alpha H^{\alpha\beta}$$

qui traduit l'hypothèse d'Ohm. Les scalaires l, m, σ représentent respectivement le pouvoir diélectrique, la perméabilité magnétique et la conductivité électrique du milieu considéré.

De (2.3), on peut déduire la relation équivalente :

(2.5) $$G_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} H_{\alpha\beta} + \frac{1 - lm}{m} (H_{\rho\alpha} u^\rho u_\beta - H_{\rho\beta} u^\rho u_\alpha)$$

3. Intégrant par parties l'expression $\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} H_{\beta\lambda}$ en tenant compte des équations (2.1) et (2.5), on est conduit à introduire le tenseur dit *électrodynamique*

(3.1) $$\tau^{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g^{\alpha\beta} (G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu}) - G^{\lambda\alpha} H_{\lambda\beta}$$

qui satisfait à l'identité

(3.2) $$\nabla_\alpha \tau^{\alpha}_{\lambda} = J^\alpha H_{\alpha\lambda} - \frac{1 - lm}{m} H^{\rho\alpha} H_{\rho\sigma} u_\alpha \nabla_\lambda u^\sigma.$$

(3.2) généralisent les équations classiques de l'électrodynamique.

Le tenseur $\tau^{\alpha\beta}$ n'est pas symétrique. En admettant que si la matière se raréfie indéfiniment ($\rho \to 0$), le tenseur d'impulsion-énergie $T^{\alpha\beta}$ du fluide se réduit au tenseur électrodynamique dans le vide ([3]) ($1 - lm = 0$, alors $\tau^{\alpha\beta}$ devient symétrique), nous sommes amenés suivant un travail ultérieur ([4]), à prendre

(3.3) $$T^{\alpha\beta} = \rho u^\alpha u^\beta - \pi^{\alpha\beta} - (u^\alpha q^\beta + u^\beta q^\alpha) + \tau^{\alpha\beta} - (1 - lm) \tau^{\alpha\rho} u_\rho u^\beta$$

où $u_\alpha \pi^{\alpha\beta} = 0$, $u_\alpha q^\alpha = 0$. Le vecteur q^α rend compte de la conduction thermique. Il satisfait aux équations

(3.4) $$q^\alpha = -\varkappa\, \partial_\rho \theta (g^{\rho\alpha} - u^\rho u^\alpha), \qquad \nabla_\alpha q^\alpha = \overset{*}{c} \rho u^\alpha \partial_\alpha \theta - \frac{\overset{*}{l}}{\rho} u^\alpha \partial_\alpha \rho.$$

où $\overset{*}{c}$ et $\overset{*}{l}$ désignent respectivement la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur de dilatation du fluide.

4. Les équations de mouvement du schéma sont données par les conditions de conservation appliquées à la forme (3.3) du tenseur d'impulsion-énergie.

([2]) A. Lichnerowicz, *Ann. Éc. Norm. Sup.* (3), **60**, fasc. 4.

([3]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, 1955.

Tenant compte du caractère unitaire de u^β, on en déduit

$$(4.1)\quad \nabla_\alpha(\rho u^\alpha) - u_\beta \nabla_\alpha \pi^{\alpha\beta} - \nabla_\alpha q^\alpha + q_\beta u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta = lm u_\beta \nabla_\alpha \tau^{\alpha\beta} - (1 - lm)\tau^{\alpha\beta}\nabla_\alpha u_\beta,$$

$$(4.2)\quad \rho u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - \nabla_\alpha \pi^{\alpha\rho}(g^\beta_\rho - u_\rho u^\beta) - \nabla_\alpha(u^\alpha q^\beta + u^\beta q^\alpha) + u^\beta(\nabla_\alpha q^\alpha - q_\rho u^\alpha \nabla_\alpha u^\rho) = -\nabla_\alpha \tau^{\alpha\beta} + u^\beta(u_\rho \nabla_\alpha \tau^{\alpha\rho}) - (1 - lm)\tau^{\alpha\rho} u_\rho \nabla_\alpha u^\beta.$$

L'équation (4.1) joue le rôle d'une équation de continuité pour le milieu. L'énergie d'origine calorifique et électromagnétique y figure effectivement. Les équations (4.2) où l'on pose $u^\alpha = dx^\alpha/ds$, constituent un système différentiel pour les lignes de courant du schéma. Il convient de leur adjoindre les équations (2.1), (2.2), (2.3) et (2.4) qui déterminent le champ électromagnétique et les équations (3.4) qui définissent le champ des températures θ.

Dans le cas d'un fluide parfait, $\pi^{\alpha\beta} = p(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta)$ où p est la pression scalaire, on a la relation $\rho = \varphi(p, \theta)$. Nous étudierons dans une prochaine publication, le problème de Cauchy relatif à un tel schéma.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Forme générale des solutions singulières des équations d'onde.* Note (*) de M. **Francis Fer**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose de démontrer que l'équation

$$(\mathrm{E})\qquad \mathrm{L}u \equiv \Box\, u + b^\rho \frac{\partial u}{\partial x^\rho} - ku = 0 \qquad (\rho = 1 \text{ à } 4,\ x^4 = t),$$

où les b^ρ et k, fonctions des x^ρ, sont réelles ou complexes et en général supposées régulières, *admet une infinité de solutions à singularité mobile du type potentiel de ligne*

$$(\mathrm{J})\qquad u(x^\rho) = \int_{-\infty}^{\tau} \omega(\theta)\, \frac{\mu(x^\rho, a^\rho)}{r}\, d\theta \qquad (a^4 = \theta)$$

[les a^ρ sont les coordonnées sur une trajectoire arbitraire de vitesse v^i bornée par $\varpi < c$, $r^2 = \Sigma(x^i - a^i)^2$, τ vérifie l'équation $c(t - \tau) - r(\tau) = 0$] *et qu'inversement toutes les solutions à singularité polaire mobile se ramènent à un tel potentiel de ligne.*

Pour les deux démonstrations on utilise la méthode de M. Hadamard [1]. En posant $\Gamma = \Sigma(x^i - a^i)^2 - c^2(t - \theta)^2$, on détermine d'abord, ce que l'on sait faire explicitement, une solution élémentaire (en x^ρ) de (E) :

$$\frac{\mathrm{U}(x^\rho; a^\rho)}{\Gamma} + \mathfrak{U}(x^\rho; a^\rho)\log\Gamma + \mathrm{W}.$$

Puis, étant donné une hypersurface S du genre espace portant les données de

(*) Séance du 31 janvier 1955.

[1] *Le problème de Cauchy et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques.*

Cauchy, on applique la formule de Riemann généralisée au domaine limité par S et le cône caractéristique $\Gamma(\Gamma=0)$ issu de x^ρ. La solution est donnée par des intégrales en a^ρ de u, U, $\mathfrak{U}$, et de leurs dérivées sur S et l'intersection Σ de S et de Γ. La méthode peut encore s'appliquer, avec quelques précautions, à des surfaces S du genre temps.

1. Pour que l'intégrale J soit solution de (E), il suffit que $L\,\mu/r=0$, et que $2\,d\mu+\mu(b^i dx^i-c^2 b^4\,dt)=0$ sur le cône caractéristique Ω issu de a^ρ, les différentielles étant prises suivant les génératrices de Ω. On prend pour S : Ω et le cylindre T d'axe $x^i-a^i=0$ et de rayon tendant vers zéro, sur lequel on se donne arbitrairement les valeurs de μ. Après application de la méthode, et à la limite, on a :

$$\mu(x^\rho,a^\rho)=\nu\left(a^\rho;t-\theta-\frac{r}{c}\right)\mathrm{U}\left(x^\rho;a^i,t-\frac{r}{c}\right)-2r\int_0^{t-\theta-\frac{r}{c}}\nu(a^\rho;\alpha)\,\mathfrak{U}(x^\rho;a^i,\theta+\alpha)\,d\alpha$$

ν étant une fonction arbitraire de ses arguments a^ρ, α. Si ν est nulle pour α extérieur à $(0,\alpha_0)$, u a un arc singulier de longueur bornée, couché sur la trajectoire, et est en $\log r$; si $\nu=\nu_0(a^\rho)\,\delta(\alpha)$ (δ fonction de Dirac), u a une singularité ponctuelle en $1/r$, dont la partie purement singulière est $\omega(\tau)\nu_0[a^\rho(\tau)]\,\mathrm{U}[x^\rho;a^\rho(\tau)]/r(c-v_r)$, avec $rv_r=(x^i-a^i)v^i$.

2. Inversement, si l'on sait qu'une solution $u(x^\rho)$ de (E) admet une singularité ponctuelle mobile en $1/r$, $P(\theta)$, on entoure la trajectoire C de P par un tube T d'espace-temps, et on lui adjoint le cône caractéristique Ω issu d'un point donné de C. En appliquant la méthode et en faisant tendre T vers C, on trouve pour u la forme obligatoire :

$$u(x^\rho)=\frac{\sigma(\tau)\,\mathrm{U}[x^\rho;\mathrm{P}(\tau),\tau]}{(rc-v_r)}-2\int_{\theta_0}^{\tau}\sigma(\theta)\,\mathfrak{U}[x^\rho;\mathrm{P}(\theta),\theta]\,d\theta$$

qui concorde exactement avec la forme trouvée ci-dessus par induction ; on peut faire tendre θ_0 vers $-\infty$ quand l'intégrale converge.

On peut ensuite supposer que la singularité mobile est linéaire et en $\log r$. Sa forme générale s'obtient en intégrant l'expression précédente par rapport à un paramètre s ; lorsque dans l'espace la ligne singulière coïncide constamment avec une portion de la trajectoire spatiale, on montre que l'intégrale en s se réduit à la forme du potentiel de ligne J posé au début de cette Note. La singularité ponctuelle et la singularité linéaire se ramènent donc mutuellement l'une à l'autre.

Les singularités (ponctuelles ou linéaires) polaires d'ordre supérieur ($1/r^2$, etc.) s'obtiennent toutes à partir des précédentes en combinant une variation de la trajectoire du potentiel de ligne par rapport à un paramètre et une dérivation de ce potentiel (en t par exemple).

Ces considérations s'étendent à des singularités superficielles (dans l'espace).

La méthode est encore valable même quand les coefficients b^ρ, k admettent

eux-mêmes des points singuliers pourvu que la droite a^ρ, x^ρ ne passe pas par de tels points.

Enfin ces solutions singulières vérifient la formule du guidage de M. L. de Broglie.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le spin de certains noyaux impair-impairs. IV. Généralisations.* Note de MM. **Claude Marty**, **Roger Nataf** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On généralise des formules établies dans des Notes précédentes (1) au cas d'un couplage j-j pur.

Dans un récent travail (1) dont nous reprenons les notations, nous avons calculé les énergies des configurations à deux nucléons dans un potentiel moyen où figurent des termes de couplage spin-orbite du type $\xi(r)\vec{l}.\vec{s}$. Comme il a été indiqué en (1), les calculs peuvent se faire en passant du couplage j-j au couplage L-S, soit si ξ est petit, soit si $\xi = \text{const.}$ Ceci n'est plus valable dans le cas général, les fonctions d'ondes radiales des nucléons dépendent explicitement de j. Le calcul se fait alors en couplage j-j; on introduit à la place des intégrales $F^k(n_1 l_1, n_2 l_2)$ et $G^\varkappa(n_1 l_1, n_2 l_2)$ de Slater, les intégrales $R^k(n_1 l_1 j_1, n_2 l_2 j_2; n'_1 l'_1 j''_1, n'_2 l'_2 j''_2)$ qui sont des généralisations des intégrales R^k définies par Condon et Shortley (2).

Introduisant les notations

$$w^0_{n_1 l_1 n_2 l_2}(j_1 j_2 j''_1 j''_2;\ Jk) = R^k(n_1 l_1 j_1,\ n_2 l_2 j_2;\ n_1 l_1 j''_1,\ n_2 l_2 j''_2)\, w(j_1 j_2 j''_1 j''_2;\ Jk),$$
$$w^e_{n_1 l_1 n_2 l_2}(j_1 j_2 j''_2 j''_1;\ J\varkappa) = R^\varkappa(n_1 l_1 j_1,\ n_2 l_2 j_2;\ n_2 l_2 j''_2,\ n_1 l_1 j''_1)\, w(j_1 j_2 j''_2 j''_1;\ J\varkappa),$$

on trouve pour un état défini par les nombres quantiques $JMTM_T$ de moment angulaire total et de spin isotopique du système de deux nucléons, une énergie d'interaction

$$\begin{aligned}
&\langle n_1 l_1 j_1,\ n_2 l_2 j_2 \mathrm{JMTM_T} \mid \mathcal{V} \mid n_1 l_1 j_1,\ n_2 l_2 j_2 \mathrm{JMTM_T} \rangle \\
&\quad = [(-)^T c_2 + c_3]\left(\sum_k b^0_k + (-)^T \sum_\varkappa b^e_\varkappa\right) \\
&\qquad + \Big\{ c_1 + (-)^T c_4 + [(-)^T c_2 + c_3] \\
&\qquad\qquad \times \left[\frac{1}{2} + (-)^{j_1+j_2-l_1-l_2-1} \frac{J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{(2l_1+1)(2l_2+1)}\right]\Big\}\left(\sum_k a^0_k + (-)^T \sum_\varkappa a^e_\varkappa\right),
\end{aligned}$$

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2387; 237, 1953, p. 31 et 137; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 134.

(2) *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press., 2e ed., 1951, p. 175.

avec

$$a_k^0 = (-)^{j_1+j_2-J} \Delta^2(j_1 j_2 J) \frac{(2j_1-k)!!\,(2j_2-k)!!}{(2j_1+k)!!\,(2j_2+k)!!} (k-1)!!^4 \, \varpi^0_{n_1 l_1 n_2 l_2}(j_1 j_2 j_1 j_2;\, Jk)$$

et dans le cas où $j_1 = l_1 \pm 1/2$ avec $j_2 = l_2 \pm 1/2$:

$$a_\varkappa^e = \left[\frac{(j_1+j_2-\varkappa)!!\,(j_1-j_2+\varkappa-1)!!\,(-j_1+j_2+\varkappa-1)!!}{(j_1+j_2+\varkappa)!!}\right]^2 \Delta^2(j_1 j_2 J)\, \varpi^e_{n_1 l_1 n_2 l_2}(j_1 j_2 j_2 j_1;\, J\varkappa),$$

$$\begin{aligned} b_k^0 = \Big\{ & \left(j_1 - l_2 + J + \frac{1}{2}\right)\left(j_1 + l_2 + J + \frac{3}{2}\right) \Delta^2\left(j_1,\, l_2 + \frac{1}{2},\, J\right) \frac{(2j_1-k)!!}{(2j_1+k)!!} \\ & \times \frac{(2l_2-k-1)!!}{(2l_2+k+1)!!} (k+1)\, \varpi^0_{n_1 l_1 n_2 l_2}\left(j_1,\, l_2 - \frac{1}{2},\, j_1,\, l_2 + \frac{1}{2};\, Jk\right) \\ & + \frac{1}{2}(l_1 + l_2 + J + 1)(l_1 + l_2 + J + 2)\, \Delta^2\left(l_1 + \frac{1}{2},\, l_2 + \frac{1}{2},\, J\right) \frac{(2l_1-k-1)!!}{(2l_1+k+1)!!} \\ & \times \frac{(2l_2-k-1)!!}{(2l_2+k+1)!!} (k+1)^2\, \varpi^0_{n_1 l_1 n_2 l_2}\left(l_1 - \frac{1}{2},\, l_2 - \frac{1}{2},\, l_1 + \frac{1}{2},\, l_2 + \frac{1}{2};\, Jk\right) \\ & + \text{d}^\text{o} \text{ avec permutation des indices 1 et 2} \Big\} \\ & \times (-)^{j_1+j_2+J} \frac{(k-1)!!^4}{(2l_1+1)(2l_2+1)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_\varkappa^e = \Big\{ & \left(j_1 - l_2 + J + \frac{1}{2}\right)\left(j_1 + l_2 + J + \frac{3}{2}\right) \Delta^2\left(j_1,\, l_2 + \frac{1}{2},\, J\right)(l_1 + l_2 \mp \varkappa + 1) \\ & \times (\pm l_1 \mp l_2 + \varkappa + 1)\, \varpi^e_{n_1 l_1 n_2 l_2}\left(j_1,\, l_2 - \frac{1}{2},\, l_2 + \frac{1}{2},\, j_1;\, J\varkappa\right) \\ & + \frac{1}{2}(l_1 + l_2 + J + 1)(l_1 + l_2 + J + 2)\, \Delta^2\left(l_1 + \frac{1}{2},\, l_2 + \frac{1}{2},\, J\right)(l_1 - l_2 + \varkappa + 1) \\ & \times (-l_1 + l_2 + \varkappa + 1)\, \varpi^e_{n_1 l_1 n_2 l_2}\left(l_1 - \frac{1}{2},\, l_2 - \frac{1}{2},\, l_2 + \frac{1}{2},\, l_1 + \frac{1}{2};\, J\varkappa\right) + \text{d}^\text{o}\ 1 \leftrightarrow 2 \Big\} \\ & \times \left[\frac{(l_1 + l_2 - \varkappa - 1)!!\,(-l_1 + l_2 + \varkappa - 1)!!\,(l_1 - l_2 + \varkappa - 1)!!}{(l_1 + l_2 + \varkappa + 1)!!}\right]^2 \frac{1}{(2l_1+1)(2l_2+1)}. \end{aligned}$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie de l'effet Stark dans un champ non uniforme. II. Cas de l'atome d'hydrogène.* Note (*) de M. **Roger Cayrel**, présentée par M. André Danjon.

La décomposition Stark des niveaux de l'atome d'hydrogène causée par le champ de Coulomb d'un ion voisin diffère de la décomposition symétrique observée en présence d'un champ électrique uniforme. Un calcul de perturbation tenant compte de la variation du champ montre que la décomposition est symétrique et que les intervalles entre deux composantes successives croissent en progression arithmétique.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que l'effet Stark interatomique ne pouvait être identifié à l'effet Stark en présence d'un champ extérieur à cause de la non-uniformité du champ de Coulomb de l'ion

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1601.

perturbateur. Le calcul de perturbation fait dans ([1]) ne peut être appliqué à l'hydrogène en raison de la dégénérescence particulière des niveaux de cet atome. Nous traitons dans cette Note-ci ce cas singulier.

Nous avons employé les coordonnées paraboliques, bien adaptées à ce genre de problème ([2]). Dans ce système de coordonnées, les fonctions d'ondes de l'atome d'hydrogène et le potentiel de perturbation ont respectivement pour expressions

$$(1) \qquad \psi_{k_1, k_2, m} = \sqrt{\frac{2k_1!\, k_2!}{a_0^3 n^4 [(k_1+|m|)!\,(k_2+|m|)!]^3}}\, u^{\frac{|m|}{2}} e^{-\frac{u}{2}} \mathrm{L}_{|m|+k_1}^{|m|}(u) \times v^{\frac{|m|}{2}} e^{-\frac{v}{2}} \mathrm{L}_{|m|+k_2}^{|m|}(v) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \qquad (0 \leqq k_1,\ k_2 \leqq n-1),$$

$$(2) \qquad \mathrm{V} = \frac{\varepsilon^2}{2d^2} a_0 n (u - v) - \frac{\varepsilon^2 a_0^2 n^2}{4d^3}(4uv - u^2 - v^2)$$

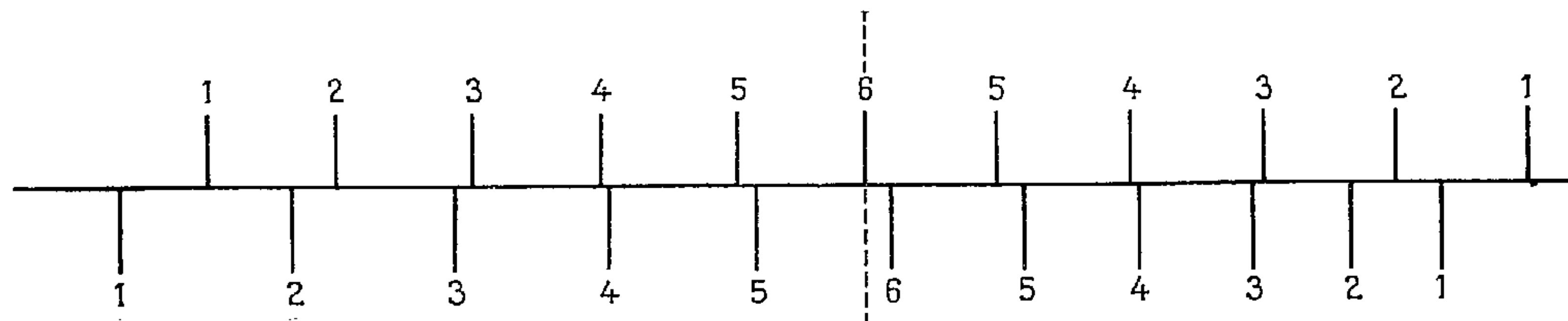
avec les notations de Condon et Shortley et de la Note ([1]).

Nous avons pu calculer complètement les valeurs propres de l'énergie de perturbation dans le cas où la perturbation apportée par les termes du second ordre est petite par rapport à celle apportée par les termes du premier ordre ($a_0 n^2/d \ll 1$).

On a alors

$$(4) \qquad \Delta\mathrm{E} = \frac{a_0 \varepsilon^2}{2d^2}\left\{3n(k_1 - k_2) + \frac{a_0 n^2}{d}[n^2 - 1 - 6(k_1 - k_2)^2]\right\}.$$

L'expression (3) diffère de l'expression ordinaire de l'effet Stark par la présence du second terme qui, comme le premier, ne dépend que de la différence $k_1 - k_2$. Il en résulte que la perturbation supplémentaire due à la prise en



Ligne supérieure : décomposition symétrique dans un champ uniforme; ligne inférieure : décomposition dans le champ de Coulomb d'un ion positif (les 2 champs sont égaux au centre de l'atome). Les nombres sont les poids statistiques des niveaux.

considération de la non-uniformité du champ a pour effet de *déplacer* les composantes Stark du premier ordre sans en modifier le degré de dégénérescence. Nous donnons (*fig.* 1), la décomposition Stark du niveau $n = 6$ produite par un proton situé à une distance $d = 190$ Å ($a_0 n^2/d = 1/10$).

([2]) E. V. CONDON et G. H. SHORTLEY, *The Theory of atomic spectra*, Cambridge, 1933, p. 397.

On peut observer sur la figure que les intervalles entre les niveaux sont en progression arithmétique comme il résulte de l'expression quadratique (3).

Pour obtenir le coefficient d'absorption dans l'aile d'une raie de Balmer, il faut faire la statistique du phénomène élémentaire que nous venons de calculer pour toutes les rencontres de l'atome avec des ions. On trouve, tous calculs faits, que le coefficient d'absorption est égal à (I_k étant l'intensité de la $k^{\text{ième}}$ composante Stark) :

$$\varkappa_\nu = 2\pi N \left\{ \left(\frac{3 n a_0 \varepsilon^2}{2h}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sum_{k=1}^{n-1} I_k k^{\frac{3}{2}}}{\Delta\nu^{\frac{5}{2}}} \pm \frac{a_0^2 \varepsilon^2 n^2}{2h} \frac{\sum_{k=1}^{n-1} (n^2 - 1 - 6k^2) I_k}{\Delta\nu^2} \right\},$$

avec le signe + pour $\Delta\nu > 0$ et le signe — pour $\Delta\nu < 0$, et N étant le nombre d'ions par cm^3.

Au profil symétrique ordinaire en $\Delta\nu^{-5/2}$ s'ajoute un profil asymétrique en $\Delta\nu^{-2}$ produisant un supplément d'absorption du côté rouge et un défaut d'absorption du côté violet. En supposant avec Pannekoek (3) que les I_k peuvent être remplacés par leur valeur moyenne, on peut effectuer les sommations et l'on trouve

$$\alpha_\nu = \pi N \left\{ \left(\frac{3 n a_3 \varepsilon^2}{2h}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sum_{\kappa=1}^{n=1} k^{\frac{3}{2}}}{\Delta\nu^{\frac{5}{2}}} \mp \frac{a_0^2 \varepsilon^2 n^2}{2h} \frac{(n-1))(n^2 - n + 1)}{\Delta\nu^2} \right\}.$$

Pour H_8 à 10 Å du centre de la raie le terme correctif est égal à 10 % du terme principal et des mesures soignées sur les ailes des raies de Balmer d'étoiles A devraient permettre d'observer la dissymétrie annoncée.

THERMODYNAMIQUE. — *Considérations sur l'expression du travail en thermodynamique*. Note de M. **Jean Mercier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. D'après le principe de l'équivalence, on a pour un cycle fermé $dQ = d\mathcal{E}$, dQ étant la chaleur fournie au système en évolution et $d\mathcal{E}$ le travail recueilli.

dQ et $d\mathcal{E}$ doivent donc jouer des rôles parallèles dans les transformations thermodynamiques. Or, c'est un point de vue que l'on oublie dans les exposés classiques et les applications. Constatons d'abord que les expressions de base sont analogues, à savoir $T\,dS$ et $p\,dv$.

2. Mais alors que pour dQ on envisage plusieurs façons de l'exprimer, c'est toujours $p\,dv$ pour $d\mathcal{E}$. Si par exemple, en effet, on opère à volume constant,

(3) Pannekoek, *M. N.*, 98, 1938, p. 701.

on écrit $dQ = cdT$. Or, si l'on recueille du travail dans une transformation abiabatique, la pression diminue et il y aurait lieu d'écrire $d\mathfrak{T} = -b\,dp$, car la mesure d'une variation de pression est aussi facile que celle d'une variation de température. Nous pourrons donc écrire d'une façon générale et par analogie

$$dQ = cdT + ldv \qquad \text{et} \qquad d\mathfrak{T} = -bdp + kdS.$$

Si l'on écrit que $dQ/T = dS$ et $dU = dQ - p\,dv$ sont des différentielles exactes, l'on a comme l'on sait

$$l = T\frac{\partial S}{\partial v_T} = T\frac{\partial p}{\partial T_v}; \qquad c = T\frac{\partial S}{\partial T_v};$$
$$\frac{\partial c}{\partial v_T} = T\frac{\partial}{\partial T_v}\left(\frac{l}{T}\right) = T\frac{\partial^2 p}{\partial T_v^2}; \qquad \frac{\partial U}{\partial v_T} = l - p = T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right).$$

Mais si l'on écrit de même que $d\mathfrak{T}/p = dv$ c'est-à-dire

$$\frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial S}dS = -\frac{b}{p}dp + \frac{k}{p}dS \qquad \text{et} \qquad dU = T\,dS - d\mathfrak{T}$$

sont des différentielles exactes, l'on a

$$k = p\frac{\partial v}{\partial S_p} = p\frac{\partial T}{\partial p_S}; \qquad b = -p\frac{\partial v}{\partial p_S};$$
$$\frac{\partial b}{\partial S_p} = -p\frac{\partial}{\partial p_S}\left(\frac{k}{p}\right) = -p\frac{\partial^2 T}{\partial p_S^2}; \qquad \frac{\partial U}{\partial S_p} = T - k = -p^2\frac{\partial}{\partial p_S}\left(\frac{T}{p}\right).$$

Il y a évidemment un parallélisme étroit entre l et k ainsi qu'entre c et b que l'on pourrait appeler *travail spécifique à entropie constante* par analogie avec la désignation de c qui est la chaleur spécifique à volume constant. Lors d'une compression adiabatique, on fournit un travail bdp, comme dans un échauffement à volume constant on fournit une chaleur $C\,dT$ et il est aussi facile de mesurer dp que dT.

3. On peut écrire également $dQ = C\,dT + hdp$ et $d\mathfrak{T} = -B\,dp + ndT$.

Si l'on écrit que $dQ/T = dS$ et $dH = dU + d(pv) = C\,dT + (h+v)\,dp$ sont des différentielles exactes, l'on obtient les relations

$$h = T\frac{\partial S}{\partial p_T} = -T\frac{\partial v}{\partial T_p}, \qquad C = \frac{\partial S}{\partial T_p};$$
$$\frac{\partial C}{\partial p_T} = T\frac{\partial}{\partial T_p}\left(\frac{h}{T}\right) = -T\frac{\partial^2 v}{\partial T_p^2}; \qquad \frac{\partial H}{\partial p_T} = h + v = -T^2\frac{\partial}{\partial T_p}\left(\frac{v}{T}\right)$$

De même si l'on écrit que $d\mathfrak{T}/p = dv$ c'est-à-dire

$$\frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{dv}{dT}dT = -\frac{B}{p}dp + \frac{n}{p}dT$$

et $dF = dU - d(TS) = B\,dp - (n+S)\,dT$ sont des différentielles exactes,

l'on trouve

$$n = p\frac{dv}{\partial T_p} = -p\frac{\partial S}{\partial p_T}; \qquad B = -\frac{\partial v}{\partial p_T};$$

$$\frac{\partial B}{\partial T_p} = -p\frac{\partial}{\partial p_T}\left(\frac{n}{p}\right) = p\frac{\partial^2 S}{\partial p_T^2}\frac{\partial h}{\partial T_p}; \qquad \frac{\partial F}{\partial T_p} = -(n+S) = p^2\frac{\partial}{\partial p_T}\left(\frac{S}{p}\right).$$

Il y a encore une analogie étroite entre les coefficients de dQ et ceux de $d\mathfrak{T}$ et notamment entre C et B que l'on pourrait appeler *travail spécifique à température constante*. Pour comprimer un corps à température constante, il faut lui fournir un travail $B\,dp$ tandis que pour l'échauffer à pression constante il faut lui fournir une chaleur $C\,dT$.

Pour un gaz parfait, on trouve par exemple $B = v$ et $b = v/\gamma$.

4. En égalant les deux expressions de dQ et de $d\mathfrak{T}$, l'on a

$$dQ = C\,dT + h\,dp = c\,dT + l\,dv, \qquad d\mathfrak{T} = -b\,dp + k\,dS = -B\,dp + n\,dT.$$

D'où, d'après les relations trouvées précédemment

$$C - c = l\frac{dv}{\partial T} = -h\frac{\partial p}{\partial T} = T\frac{\partial p}{\partial T_v}\frac{\partial v}{\partial T_p} \qquad \text{et} \qquad B - b = -k\frac{\partial S}{\partial p_T} = n\frac{\partial T}{\partial p_S} = -p\frac{\partial T}{\partial p_S}\frac{\partial S}{\partial p_T};$$

c'est-à-dire encore deux expressions en tous points analogues

$$C - c = \frac{T}{Bp}n^2 \qquad \text{et} \qquad B - b = \frac{p}{CT}h^2.$$

5. Considérons maintenant un changement d'état. L'on a

$$Q_T = \int l\,dv = T\frac{dp}{dT}\int dv = T(v_2 - v_1)\frac{dp}{dT}, \qquad \mathfrak{T}_p = \int h\,dS = p\frac{dT}{dp}\int dS = p(S_2 - S_1)\frac{dT}{dp}.$$

Ces expressions sont en tous points semblables. On passe d'ailleurs de l'une à l'autre facilement en faisant $Q_T = T(S_2 - S_1)$ et $\mathfrak{T}_p = p(v_2 - v_1)$.

6. Ce parallélisme étroit entre $\mathfrak{T}$ et Q se retrouve entre les fonctions $H = U + pv$ et $F = U - TS$ et leurs différentielles $dH = v\,dp + T\,ds$ et $dF = -S\,dT = p\,dv$.

Et de la même façon, on passe de ces expressions aux formules

$$H = U + p\frac{\partial H}{\partial p} \qquad \text{et} \qquad F = U + T\frac{\partial F}{\partial T}.$$

Au cours d'une transformation isotherme, F varie de ΔF et l'on démontre que c varie de $\Delta c = \partial(\Delta S)/\partial T = -T\partial^2(\Delta F)/\partial T^2$. On peut démontrer de même qu'au cours d'une transformation isobare, H varie de ΔH et que corrélativement b varie de $\Delta b = -p\,\partial(\mathfrak{T}/p)/\partial p = -p\,\partial^2(\Delta H)/\partial p^2$.

Il n'est pas douteux que les différents coefficients que nous venons de définir et qui peuvent servir à l'évaluation du travail soient susceptibles de rendre les mêmes services que les coefficients calorimétriques auxquels nous sommes

habitués. Mais il faut dire qu'on ne saurait se passer de ces derniers, incapables que nous sommes d'évaluer sans eux les quantités de chaleur mises en jeu dans une transformation et les variations correspondantes d'entropie alors que nous pouvons au contraire mesurer et des pressions et des volumes. Cependant dans certains cas, il semble utile d'avoir d'autres expressions que *pdv* pour le travail élémentaire mis en jeu dans une transformation.

ULTRASONS. — *Importance de diverses conditions expérimentales dans l'action des ultrasons*. Note de M. **André Dognon** et Mlle **Yvonne Simonot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

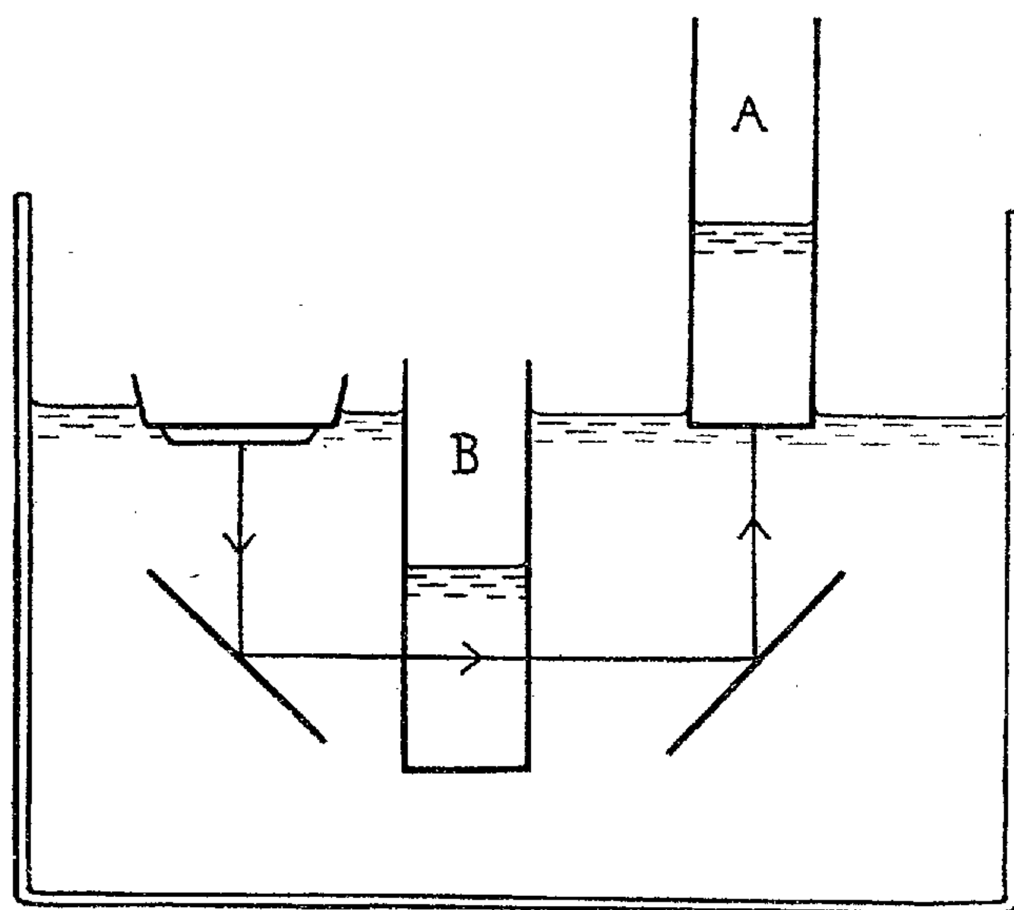
Il est connu que les résultats observés dans l'action des ultrasons apparaissent souvent mal reproductibles ou contradictoires. On pourrait y remédier en partie par l'emploi de dispositifs rationnels, tel celui décrit par Giacomini, mais ils sont peu usuels pour des raisons de commodité ou de puissance. Nous nous proposons de préciser le rôle de quelques facteurs importants avec les dispositifs courants; diverses conclusions pratiquement et théoriquement intéressantes peuvent être tirées. Nous avons examiné la forme du vase d'expérience, la nature de ses parois, la nature de l'environnement, celle de la surface, la hauteur du liquide vibrant.

Les effets étudiés sont l'hémolyse de suspensions d'hématies très diluées (1/500e) et, accessoirement, l'oxydation de l'iodure de potassium. La fréquence est de 960 kHz.

Un premier dispositif expérimental est celui de la figure. Le tube d'expérience (acétate de cellulose) peut être placé en A ou en B. En A, l'action hémolysante est intense (elle peut débuter pour quelques dixièmes de watts par centimètre carré à l'émetteur). En B, elle reste pratiquement nulle pour des intensités dix fois plus fortes, même si, en substituant le miroir concave au miroir plan, on forme dans le tube le foyer du faisceau. Pour reproduire la condition de réflexion à la surface qui existe dans le tube A, on peut employer en B un tube de section rectangulaire derrière lequel est accolé un réflecteur métallique ou gazeux. Le gain ainsi obtenu étant médiocre, il reste à envisager deux différences : 1° en B, l'environnement est liquide, et par conséquent les parois (de cellulose) ne réfléchissent pas, sauf, éventuellement, la paroi postérieure; 2° en B, la face de sortie offre nécessairement une paroi solide. L'expérience montre que ces deux points sont importants.

1° *Environnement*. — En entourant d'un manchon d'eau important le tube placé en A, on diminue considérablement (d'environ 50 %) l'énergie dans celui-ci (mesure au thermocouple nu). Il en est de même de l'action hémolysante et de l'oxydation de IK. Par exemple, le taux d'hémolyse en 1 mn passe de 90 à 10 %, mais on peut obtenir un tout ou rien en abais-

sant l'énergie au voisinage du seuil. Ce résultat, qui s'explique aisément par la réflexion totale des parois entourées d'air, peut être transposé à certaines observations relatives à l'action des ultrasons sur les tissus : les lésions ostéopériostiques facilement produites sur un os environné d'une faible épaisseur de tissus, ne s'obtiennent plus sur des os plus profondément situés, alors que l'affaiblissement du faisceau reste relativement minime (1).



2° *Face de sortie.* — En remplaçant la surface libre (position A) par la section d'un cylindre absorbant (paraffine, picéine) ou réflecteur (duralumin, verre, acier), l'action hémolysante est considérablement affaiblie et peut être pratiquement bloquée. Le rôle du cylindre absorbant est évident : en son absence, une fraction très importante de l'énergie reste localisée dans le tube d'expérience. Les interférences résultant des réflexions multiples peuvent déterminer des amplitudes vibratoires élevées. Le rôle empêchant d'un réflecteur solide plan, alors que la surface libre est elle aussi réfléchissante, paraît moins facile à expliquer : il faut remarquer qu'il a pour effet fondamental d'élever considérablement le seuil énergétique de cavitation, d'où résulte la diminution de l'action hémolysante et des oxydations. L'interprétation pourrait être la suivante : les plans d'ondes stationnaires qui se forment en avant du réflecteur solide sont immobiles et l'amplitude y est constante. Dès lors, les bulles de cavitation gazeuse qui prennent naissance aux ventres de pression épuisent rapidement les gaz dissous dans la couche liquide où elles naissent, et que la diffusion

(1) Communication orale du Docteur Collinet.

renouvelle insuffisamment (effectivement, on voit la cavitation s'arrêter après un premier départ). Dans le cas d'une surface libre, au contraire, les surfaces d'interférence, qui existent de la même manière, ne sont pas stables à cause du léger soulèvement irrégulier dû à la pression de radiation. Il suffit pour cela que le soulèvement soit peu inférieur à $\lambda/4$, soit moins de 0,5 mm, ce qui a nécessairement lieu lorsqu'on veut étudier l'une quelconque des actions précédentes. Il en résulte que les bulles de cavitation se forment alors sur des surfaces d'interférence irrégulières et variables, un brassage énergique du liquide résultant ensuite de leurs pulsations et de leurs translations. Par le fait la constatation de plans d'interférence immobiles s'accompagne toujours, aux fréquences élevées, d'une absence de la cavitation et des actions qui en résultent.

Nous examinerons, dans une publication ultérieure, l'influence des autres facteurs envisagés plus haut.

ÉLECTRONIQUE. — *Influence de la concentration superficielle d'hydrogène sur le seuil des microdécharges électriques dans le vide.* Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On a vu que des microdécharges électriques apparaissent entre surfaces métalliques avant les étincelles dans un vide dynamique. Elles sont constituées par des particules électrisées émises en cascades par émission secondaire de l'une à l'autre surface ([1]); ces particules sont dans un sens, des ions hydrogène positifs, dans l'autre des électrons et des ions négatifs hydrogène.

Quand la résistance interne de la source de tension est inférieure à 10 MΩ, l'échange se poursuit tant qu'il a de quoi s'alimenter en développant un courant d'environ 50 μA pendant 1/50ième de seconde environ ([2]). Mais si la résistance s'élève au-delà de 40 MΩ, la capacité de l'électrode portée à la haute tension étant de 10 pF, les décharges ne durent que 10^{-4} s car elles sont éteintes par la baisse rapide de la différence de potentiel entre les deux électrodes qui tombe à un niveau où elle n'est plus suffisante pour entretenir l'échange, le coefficient de multiplication devenant plus petit que 1. L'introduction d'une résistance interne élevée donne donc une information supplémentaire sur le phénomène en permettant d'atteindre indirectement le voltage seuil auquel l'échange n'est plus multiplicatif.

On peut mesurer cette grandeur de la façon suivante : on dispose sur l'électrode portée à la basse tension un circuit intégrateur, ici, un simple

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) R. Arnal, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 308.

([2]) R. Arnal, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2402.

circuit résistance-capacité dont la constante de temps est supérieure à la durée des microdécharges. Si i est le courant émis par la décharge, on mesure à la sortie de l'intégrateur un signal dont le voltage maximum est proportionnel à $q = \int i\,dt$. Or, cette quantité d'électricité est égale en première approximation à $q = C(V - V_s)$; C étant la capacité de l'électrode portée à la haute tension, V la différence de potentiel entre les deux électrodes, V_s le voltage seuil auquel cesse la décharge. En effet, la constante de temps de charge de cette électrode est supérieure à la durée des microdécharges. Ainsi, l'amplitude des signaux est proportionnelle à $V - V_s$.

Or, ces microdécharges se produisent plusieurs fois par seconde dans ces conditions et leur amplitude, ne subissant que des variations lentes avec le temps, peut être notée à un moment donné. Elle évolue en fonction des divers paramètres commandant les microdécharges et corrélati-

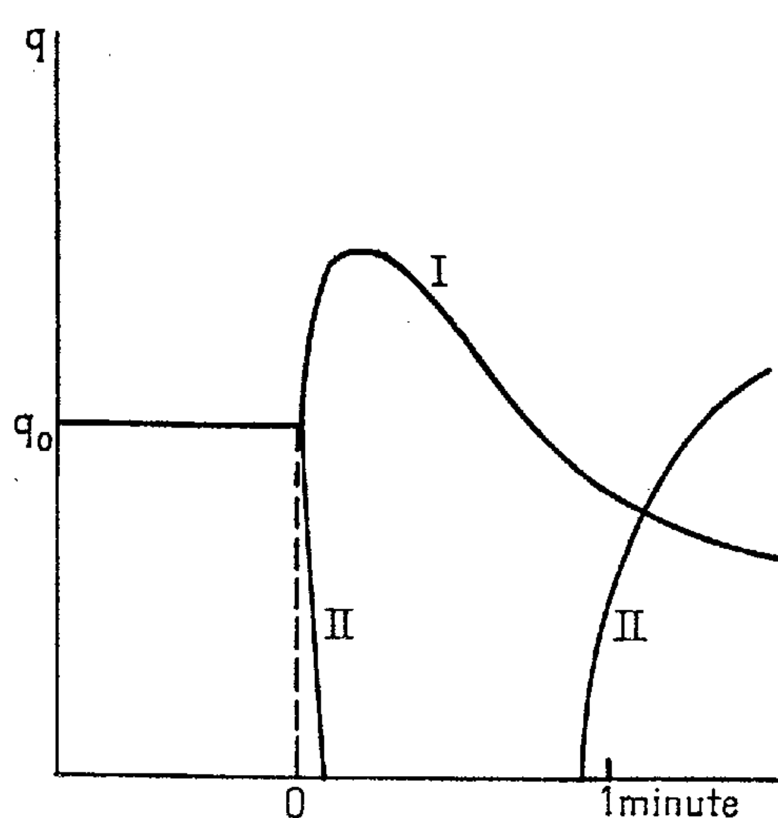


Fig. 1.

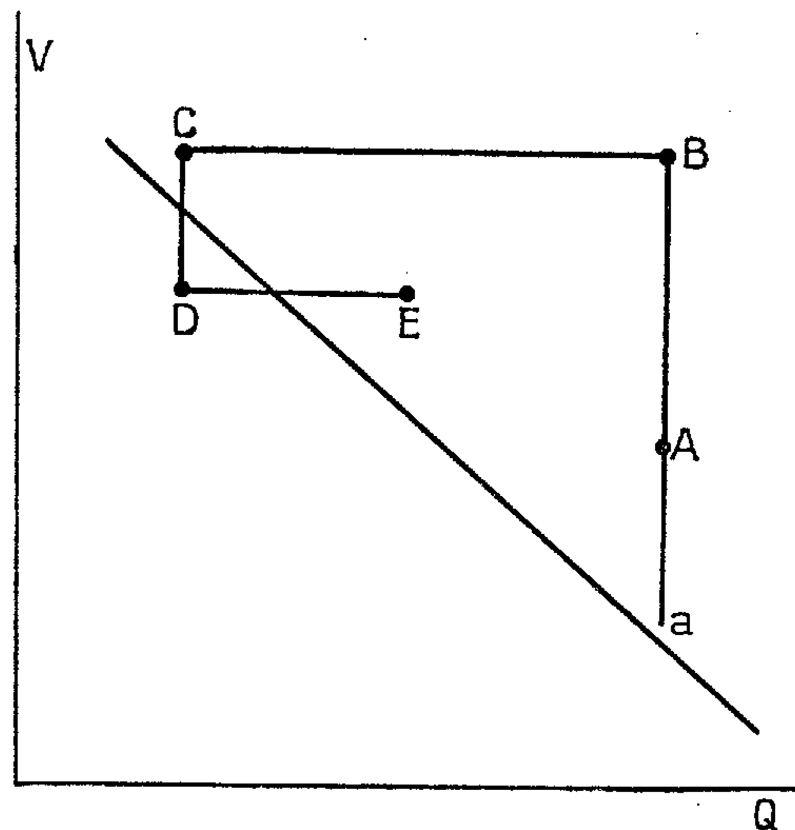


Fig. 2.

vement, il se produit une variation du voltage seuil. Par exemple, on peut faire l'expérience suivante : on élève la tension de 1000 V à l'instant $t = 0$, tandis que les microdécharges se produisent régulièrement avec une amplitude constante q_0 et l'on suit l'évolution de q dans le temps; elle est donnée par la figure 1, courbe I. On peut opérer aussi une diminution de tension de 1000 V, elle entraîne au contraire leur disparition, pendant un certain temps seulement (courbe II). Ces deux observations montrent que le voltage seuil varie au cours du temps et il le fait d'une manière reproductible à chaque saut de tension. D'autre part ces phénomènes se produisent de la même façon si la surface de l'anode est soumise en même temps à un bombardement électronique, ce qui montre que l'évolution

de l'amplitude des microdécharges n'est pas soumise aux vissicitudes de leur initiation.

Ceci peut être expliqué qualitativement à partir du mécanisme des microdécharges; le coefficient de multiplication global M, c'est-à-dire le rapport des quantités d'électricité d'un ordre au suivant sur la même électrode, dépend de la différence de potentiel V entre les deux électrodes et la quantité d'hydrogène Q adsorbée sur la surface; c'est une fonction croissante de ces deux variables dont on admettra pour simplifier qu'elle est linéaire pour chacune des variables.

Alors dans l'espace M, V, Q le lieu de M est un plan coupant le plan $M = 1$ suivant une droite indiquant le seuil des microdécharges. Suivons l'évolution de M par sa projection dans le plan $M = 1$ divisé en deux par la droite voltage-seuil de pente négative (*fig.* 2); en effet, nous pouvons lire directement sur le diagramme l'amplitude des microdécharges $V - V_s$: pour le point A, par exemple, elle est proportionnelle à A*a*. Élevons la tension jusqu'au point B; l'amplitude augmente (B*a*); alors la fréquence des microdécharges s'accroît, la quantité d'hydrogène diminue, le point sur le diagramme décrit BC avec des amplitudes décroissantes pour se stabiliser en C (c'est la courbe *fig.* 1-I). Abaissons la tension en dessous du voltage seuil, les microdécharges cessent, la surface se charge en hydrogène et le processus reprend quand la droite DE recoupe la droite seuil (*fig.* 1-II). Ainsi, ce diagramme rend compte d'une manière simple de tous les phénomènes observés.

Comme les microdécharges initient les étincelles, ces dernières ont d'autant plus de chance de se produire, dans ces conditions, que la quantité d'électricité et la fréquence des microdécharges sont plus grandes; ainsi, ce que l'on appelle habituellement « nettoyage » et « formation » des électrodes et que l'on attribuait à un plus ou moins grand nombre de pointes d'initiation, n'est dû qu'à l'abondance ou à la faible concentration de l'hydrogène adsorbé à la surface.

PIÉZOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'application de la modulation de fréquence à la détermination du facteur de qualité* Q *des cristaux piézoélectriques.* Note (*) de M. **Hermann Mayer**, présentée par M. Eugène Darmois.

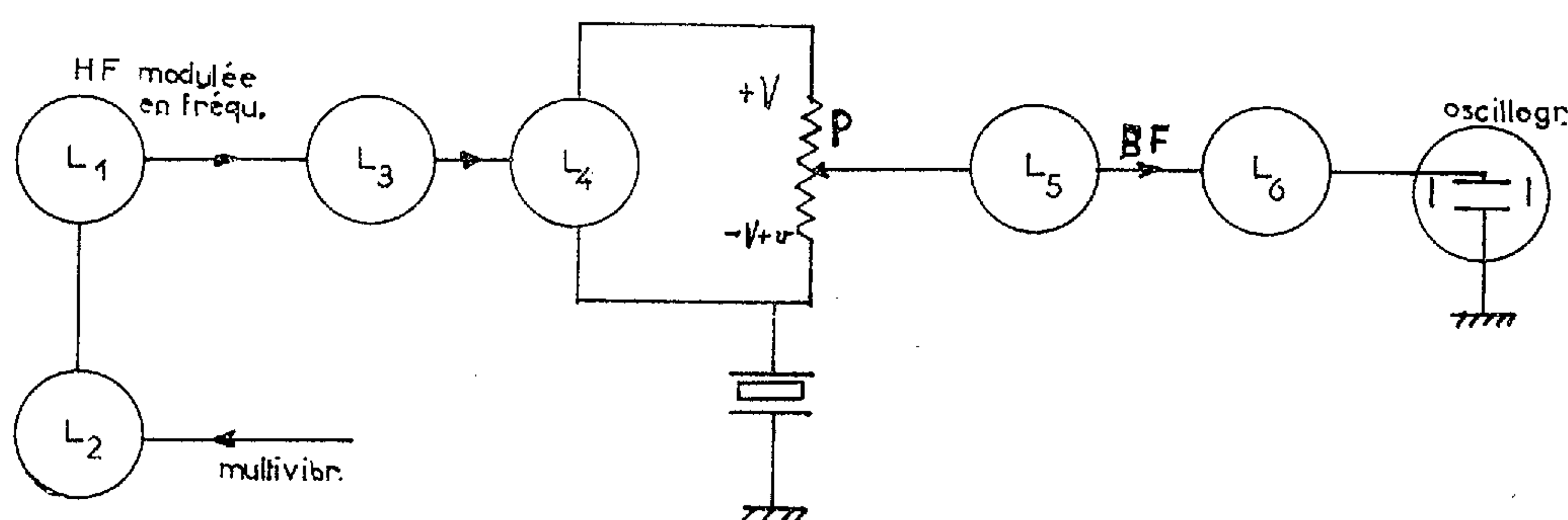
On étudie la réponse d'un cristal piézoélectrique à une excitation produite par un générateur modulé en fréquence par l'échelon unité. On applique cette étude à la détermination du facteur de qualité Q des cristaux piézoélectriques.

Partie expérimentale. — Nous avons utilisé la modulation de fréquence

(*) Séance du 31 janvier 1955.

produite par l'échelon unité pour étudier le facteur de qualité Q des cristaux piézoélectriques. Voici le schéma de notre montage (*fig.* 1).

La lampe L_1 qui constitue un générateur Létienne [1] fournit des oscillations modulées en fréquence par la lampe de glissement L_2 dont la grille G_3 est attaquée par un multivibrateur. L_3 est un étage séparateur. De là les oscillations modulées en fréquence arrivent à un inverseur de phase L_4. Entre l'anode



et la cathode de L_4, un potentiomètre P reçoit à une extrémité une tension V modulée en fréquence, à l'autre extrémité une tension $-V$ augmentée de la tension v due aux oscillations du quartz piézoélectrique quand il vibre. Grâce au réglage du curseur de P, il est possible de ne recueillir sur ce curseur et sur la grille de L_5 qu'une tension due aux oscillations du quartz. La lampe L_5 amplificatrice H. F. est suivie de la lampe L_6 qui comporte une détection diode suivie d'une amplification B. F. On observera sur l'anode de L_6 une courbe de même forme que l'enveloppe de la tension H. F. recueillie sur le curseur de P, mais avec une amplitude beaucoup plus grande, ce qui est important quand on remplace le quartz par des cristaux faiblement piézoélectriques.

Pour faire varier brusquement la pente de la lampe de glissement, donc la fréquence, nous avons utilisé un multivibrateur.

L'oscillation du quartz recueillie sur le curseur du potentiomètre P peut être envoyée sur l'écran d'un oscillographe cathodique en même temps qu'une sinusoïde de période connue (échelle de temps). On peut photographier l'image obtenue et l'utiliser pour la détermination du Q du quartz piézoélectrique. Mais l'intérêt de cette méthode consiste dans le fait qu'on peut remplacer le quartz par quelques grains d'une forme quelconque d'un cristal piézoélectrique. Ces grains sont placés entre les deux armatures d'un condensateur plan qui se trouve dans une enceinte où l'on peut faire le vide. En changeant la fréquence du générateur et en se rapprochant de la fréquence propre d'un grain, celui-ci se met à vibrer et donne des battements avec le générateur. Lorsque le cristal est faiblement piézoélectrique, nous prenons son image sur

---

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 506.

l'écran de l'oscillographe cathodique après détection. En même temps on fait le vide dans l'enceinte pour éviter que l'air n'amortisse les vibrations du cristal.

En photographiant l'image obtenue sur l'écran de l'oscillographe cathodique, on parvient à calculer le Q du cristal piézoélectrique à l'aide de quelques mesures faciles à effectuer. En effet la théorie détaillée des phénomènes, faite à l'aide du calcul opérationnel, montre que dans les conditions de nos expériences :

$$Q = \frac{-\pi f_0}{\frac{1}{E_m}\frac{dE_m}{dt}},$$

où f_0 est la fréquence d'oscillation propre du cristal et E_m la tension de sortie. Cette fréquence est donnée directement par le générateur variable étalonné en fréquence. Le dénominateur représente la pente à l'origine de la courbe photographiée. Pour déterminer cette pente à partir d'une image photographiée, on trace la tangente à la courbe à son origine. Cette tangente coupe l'axe Ot au temps τ. Un calcul très simple à partir de l'expression précédente de Q, montre que

$$Q = \pi f_0 \tau.$$

Un article plus détaillé paraîtra ultérieurement.

LUMINESCENCE. — *Sur les propriétés optiques du métaantimoniate de calcium.* Note de MM. **Joseph Janin** et **Roger Bernard**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les propriétés optiques du métaantimoniate de calcium activé par le plomb et le manganèse sont décrites et une correction est apportée à une Note publiée antérieurement.

Nous avons exposé dans une Note précédente [1] la préparation et les propriétés d'une nouvelle substance luminescente. E. G. Steward a étudié la diffraction des rayons X par ces cristaux luminescents. Il a trouvé que leur système est hexagonal et que les dimensions de la maille sont

$$a_0 = 5,22\ \text{Å} \qquad c_0 = 5,01\ \text{Å}.$$

Ces résultats concordent parfaitement avec les données de A. Magnéli concernant le métaantimoniate de calcium préparé par combinaison directe du trioxyde d'antimoine et de la chaux [2]. L'analyse chimique a confirmé que les cristaux que nous avions obtenus ne sont pas constitués par du trioxyde

---

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 798.
(2) *Arkiv. Mineral. Geol.*, 15, B-164, 1941.

d'antimoine mais bien par du métaantimoniate de calcium $CaSb_2O_6$, le tétroxyde formé dans un stade intermédiaire ayant réagi sur le support.

Nous avons pu préparer ce sel sous forme d'une poudre constituée de microcristaux fournissant les mêmes diagrammes de diffraction, en chauffant au-dessus de 900° C. un mélange de trioxyde d'antimoine, de carbonate de calcium et de chlorate de potassium. Les propriétés optiques de cette poudre sont les mêmes que celles décrites précédemment dans le cas des cristaux. Toutefois certains points ont été précisés ou modifiés.

1° La fluorescence verte du métaantimoniate activé par le manganèse (maximum $\lambda = 5200$ Å.) est excitée par deux bandes (maxima 2300 et 2800 Å.), cette dernière étant beaucoup moins importante que l'autre quelle que soit la teneur en manganèse.

2° Une faible fluorescence orangée (large bande de maximum voisin de 6300 Å.) est observée quand on excite par la lumière de Wood le métaantimoniate de calcium préparé sans activateur.

3° Ce produit activé par le plomb émet en phosphorescence, une bande très étendue (maximum vers 4400 Å.). Le spectre d'excitation est le même que dans le cas du manganèse, mais l'importance relative de la bande 2800 Å est ici plus grande.

La phosphorescence de l'antimoniate pulvérulent n'existe pas en l'absence de plomb alors que les cristaux sont toujours légèrement luminescents. Il est donc probable que ces derniers contiennent des traces de plomb.

4° Le spectre d'absorption du métaantimoniate de calcium pur présente une bande assez large comprise entre 3250 et 2600 Å. et l'absorption est à peu près totale au dessous de 2400 Å. L'introduction de manganèse ne modifie pas ce spectre; en revanche pour des teneurs en plomb de l'ordre du millième, l'absorption est plus forte. Il est vraisemblable que la première bande est due aux imperfections du réseau et que la seconde correspond à l'absorption fondamentale; l'énergie absorbée dans la substance de base serait finalement transférée aux centres activateurs par un mécanisme que nous ne pouvons préciser pour l'instant.

RAYONS X. — *Spectres d'absorption* L *et niveaux d'énergie du néodyme* (60) *et du samarium* (62). Note (*) de M. **Pierre Callon**, présentée par M. Jean Cabannes.

Poursuivant les déterminations cohérentes de niveaux, l'auteur a procédé à l'analyse systématique des spectres d'absorption L du néodyme (60) et du samarium (62) à l'état d'oxydes ; il a mesuré les structures et calculé les niveaux d'énergie de ces éléments.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

Les spectres d'absorption L du néodyme et du samarium avaient été analysés par Hertz, Coster, Dauvillier, et Nishina ([1]) (1923); les écarts entre les résultats de ces différents auteurs étaient grands, et les fréquences des structures d'absorption n'avaient pas été mesurées. Continuant la série de déterminations cohérentes de niveaux d'énergie des différents éléments faite au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris ([2]), j'ai repris et complété ces mesures. Comme dans le cas des terres rares déjà étudiées, j'ai utilisé les sesquioxydes Nd_2O_3 et Sm_2O_3 afin d'obtenir les spectres d'absorption L. J'ai employé un spectrographe à focalisation par transmission et un cristal de mica courbé suivant un rayon de 40 cm. Les plans réflecteurs 100 et $\bar{2}01$ de ce cristal m'ont fourni en premier ordre les spectres désirés ainsi que les raies d'émission choisies comme références. La tension expérimentale d'excitation était de 23 kV pour les clichés pris à l'aide des plans 100 du cristal et de 13 kV seulement pour ceux obtenus avec les plans $\bar{2}01$, dans ce cas en effet des réflexions sélectives d'ordre deux peuvent devenir gênantes.

Spectres d'absorption L *des oxydes de néodyme et de samarium.*

		Néodyme (Nd_2O_3).				Samarium (Sm_2O_3).			
		λ (uX).	$\frac{\nu}{R}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (eV).	λ (uX).	$\frac{\nu}{R}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (eV)
L_I.	Disc. . .	1735,4$_5$	525,09	0	0	1596,9$_0$	570,63	0	0
	Max . . .	1734,5$_8$	525,35	0,24	3,2	1596,0$_7$	570,95	0,32	4,3
	Min . . .	1734,2$_3$	525,46	0,37	4,9	1595,0$_3$	571,32	0,64	8,7
	Max . . .	1733,7$_1$	525,62	0,53	7,2	1593,4$_6$	571,88	1,25	16,9
	Min . . .	1732,3$_1$	526,04	0,95	12,9	1592,9$_4$	572,07	1,44	19,5
L_{II}.	Disc. . .	1840,1$_6$	495,21	0	0	1691,7$_9$	538,64	0	0
	R. B. . .	1838,4$_0$	495,69	0,48	6,5	1690,3$_5$	539,10	0,46	6,3
	Max . . .	1836,6$_6$	496,16	0,95	12,9	1687,0$_6$	540,14	1,50	20,3
	Min . . .	1835,6$_1$	496,44	1,23	16,7	1686,1$_8$	540,43	1,79	24,3
	Max . . .	1834,2$_1$	496,83	1,62	22,0	1685,3$_0$	540,72	2,08	28,2
	Min . . .	1833,1$_6$	497,10	1,89	25,6	1684,8$_6$	540,86	2,22	30,1
	Max . . .	1832,1$_1$	497,39	2,18	29,6	1684,4$_2$	541,00	2,36	32,0
L_{III}.	Disc. . .	1992,6$_2$	457,32	0	0	1841,9$_0$	494,74	0	0
	R. B. . .	1990,8$_6$	457,73	0,41	5,5	1840,3$_0$	495,17	0,43	5,8
	Max . . .	1990,5$_1$	457,80	0,48	6,5	1838,0$_2$	495,79	1,05	14,2
	Min . . .	1990,0$_0$	457,92	0,60	8,1	1837,3$_3$	495,97	1,23	16,7
	Max . . .	1988,7$_5$	458,21	0,89	12,1	1836,6$_2$	496,17	1,43	19,4
	Min . . .	1987,8$_7$	458,42	1,10	15,0	1835,8$_4$	496,38	1,64	22,2
	Max . . .	1987,3$_5$	458,54	1,22	16,5	1834,8$_5$	496,65	1,91	25,9
	Min . . .	1986,2$_8$	458,78	1,46	19,8	1834,5$_0$	496,74	2,00	27,2
	Max . . .	1985,7$_5$	458,90	1,58	21,5	1833,8$_0$	496,92	2,19	29,7

([1]) D. Coster, Y. Nishina et Werner, *Z. Physik.*, 18, 1923, p. 207.

([2]) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Constantes sélectionnées. Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption* X, Paris, 1947.

Niveaux d'énergie du néodyme et du samarium.

Niveaux.	Néodyme. $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Énergie (eV).	Samarium. $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Énergie (eV).
K	3 209,14	56,65	43 564	3 450,06	58,73	46 835
L_I	524,98	22,92	7 126	570,02	23,88	7 738
L_{II}	495,14	22,25	6 721	538,67	23,21	7 312
L_{III}	457,32	21,41	6 208,1	494,74	22,24	6 716,1
M_I	116,09	10,75	1 576	126,96	11,27	1 723
M_{II}	103,53	10,19	1 405	113,56	10,67	1 542
M_{III}	95,58	9,77	1 297	104,61	10,25	1 420
M_{IV}	73,71	8,59	1 001	81,59	9,03	1 108
M_V	72,05	8,49	978	79,58	8,92	1 080
N_I	23,27	4,82	316	25,43	5,03	345
N_{II}	18,00	4,27	244	19,70	4,44	267
N_{III}	16,60	4,08	225	18,30	4,29	248
N_{IV}	8,82	2,97	120	9,81	3,12	133
N_V	8,73	2,95	119	9,53	3,09	129
O_I	2,86	1,69	39	2,77	1,66	38
$O_{II,III}$	1,50	1,23	20	1,65	1,28	22

Les spectres furent dépouillés au moyen d'un comparateur et d'un microphotomètre. Les valeurs des longueurs d'onde des discontinuités et des raies blanches étudiées sont données avec une précision de 0,1 uX, les énergies correspondantes sont donc appréciées à 0,4 eV près.

Pour le calcul des niveaux d'énergie, j'ai utilisé dans tous les cas la fréquence de la discontinuité L_{III} comme absorption de référence, j'en ai déduit les valeurs des autres niveaux à l'aide des fréquences d'émission K et L et d'absorption L. Les longueurs d'onde des émissions X retenues dans les tables (2) sont en effet celles données par Coster (3) pour les raies L du néodyme et du samarium, par Ingelstam (4) pour les raies K du néodyme et enfin par Cork (5) pour les émissions K du samarium. Notons que la discontinuité d'absorption K des deux éléments a été mesurée par S. Rouault en 1939 (6).

Tous les niveaux des atomes de néodyme et de samarium ont pu être ainsi calculés sauf le niveau $O_{IV,V}$, les raies d'émission $L\beta_5\,\beta'_7$ n'ayant jamais été mesurées.

---

(3) D. Coster, *Phil. Mag.*, **44**, 1922, p. 545.
(4) E. Ingelstam, *Nov. Act. Soc. Sc. Ups.*, (4), 5, 1936.
(5) J. M. Cork, *Phys. Rev.*, **27**, 1926, p. 530.
(6) S. Rouault, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 434.

RAYONS COSMIQUES. — *Sur une théorie de l'origine des rayons cosmiques.* Note (*) de M. **Jean Heidmann**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Faisant suite à une Note antérieure (¹) nous montrons que l'énergie la plus probable des rayons cosmiques est 10^9 eV et que la coupure en énergie et la forme du spectre en puissance peuvent être expliquées. Une variation dans le temps avec une période de 10^8 ans doit avoir lieu.

1 *Énergie la plus probable, coupure en énergie et spectre.* — L'énergie la plus probable $\varepsilon_\odot$ des R. C. atteignant la Terre peut être calculée en considérant tout simplement la ligne de force passant par elle. Nous savons que le Soleil est à peu près : 1° dans le plan galactique, 2° sur le bord d'un bras, 3° à $2R_G/3$ du centre galactique; prenant alors comme modèle magnétique du champ de la Galaxie celui d'une paire de pôles, ce qui n'est pas trop mauvais puisque $r_0 \ll R_G$, la surface de la ligne est $S_\odot \sim 0{,}10\, R_G^2$ et $\varepsilon_\odot = 4 S_\odot \mu F \cos(n, h)/PD^3 \sim 1.5$ BV, où n est la normale à la boucle, h la direction du champ de G. N. Ainsi *l'énergie la plus probable des R. C. est comparable à la valeur expérimentale de* 1 *BeV*. Noter qu'en fait $\varepsilon_\odot$ est la valeur maximum de l'énergie la plus probable (*cf.* § 3).

Nous n'avons pas encore considéré la diffusion latérale des R.C. qui doit avoir lieu. Nous pouvons la concevoir comme un tressage au hasard des lignes de force, dû au mouvement de turbulence du milieu galactique. En introduisant cette diffusion des lignes on peut entrevoir une *possibilité d'expliquer la coupure en énergie et le spectre en puissance* : sur la figure, a est la ligne passant par le Soleil S; considérons une ligne bBb' correspondant à une énergie $> \varepsilon_\odot$. La probabilité pour diffusion de la ligne jusqu'en S est $\propto \exp(-\rho^2/2\sigma^2)/\sigma^2$ où ρ est la plus courte distance de S à bBb' et σ^2 le carré moyen de la diffusion; mais nous voyons que dans ce cas (ce ne serait pas vrai si les particules se déplacaient dans l'autre sens) $\sigma \propto BS$ c'est-à-dire $\sigma \propto \rho$, donc l'exponentielle est constante

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(¹) J. Heidmann, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 511.

et il nous reste *une loi en puissance*. Au contraire pour une énergie $< \varepsilon_{\odot}$ telle que pour la ligne cCc', nous avons $\rho = SC$ et nous obtenons une loi exponentielle, c'est-à-dire *une coupure rapide*. Il serait intéressant d'avoir un modèle magnétique pour pouvoir préciser ces points.

2. *Énergie totale des rayons cosmiques*. — Dans ce modèle il y a des R. C. à l'extérieur de la Galaxie; pour obtenir une limite supérieure de l'énergie totale des R. C. opérons comme suit : considérons la boucle la plus étendue, c'est-à-dire en gros une boucle englobant G. N. Aux deux bouts rejoignant la Galaxie la densité de R. C. est la même à l'extérieur qu'à l'intérieur (au loin elle décroit comme H), donc le nombre total de R. C. parcourant cette ligne est $\sim \pi D/L \sim 10$ fois le nombre de R. C. qui sont en train de la parcourir à l'*intérieur* de la Galaxie. Donc l'*énergie totale des R. C. est inférieure à* 10 *fois l'énergie totale des R. C. contenus dans les bras de la Galaxie*. Bien sûr, n'ayant pas de modèle magnétique certain nous ne pouvons pas dire comment l'énergie est distribuée à l'intérieur; tout ce que nous pouvons dire est que les R. C. se propageant le long de la fibre axiale des bras sont d'une part plus énergiques d'autre part moins nombreux que les autres. *Si* on peut prendre comme échantillon la densité d'énergie près du Soleil, l'énergie totale des R. C. est au plus 10^{55} ergs. Nous estimons que l'énergie de rotation de G. N. est 1/50e de celle de la Galaxie, et que celle-ci est, d'après les modèles de Oort et de Wyatt ([2]), ([3]), d'environ 10^{58} ergs. Prenant une vie moyenne de 50 Ma pour la composante principale des R. C. nous voyons que l'*énergie de rotation du Grand Nuage peut produire des R. C. pendant* ~ 1 *millard d'années après son entrée dans la classe des spirales*, et pendant plus si on ajoute l'énergie de gravitation; après quoi il devrait être laissé sans rotation ou sans forme spirale (est-ce pourquoi les deux satellites de M.31 sont elliptiques ?).

3. *Variation avec le temps*. — A cause des rotations combinées de la Galaxie et du Grand Nuage nous devons nous attendre à des variations d'énergie, et d'intensité, des R. C. avec des périodes de 100-200 Ma. Dans la situation actuelle on a : $d\varepsilon/dt \sim \omega \cos(\omega t + \varphi)$ avec $\omega = 2\pi/P$. Le déphasage φ est inconnu parce que nous sommes trop loin du S du Grand Nuage; c'est pourquoi nous n'avons parlé jusqu'ici que de valeurs maxima des énergies. Mais nous voyons que *ces dernières dizaines de millions d'années le terme principal de la variation des R.C. a pour période la période de rotation du Grand Nuage*.

4. *Absence des électrons*. — L'absence d'électrons peut être expliquée par le rayonnement qu'ils émettent dans le champ magnétique. $H = 10^{-5}$ gauss est insuffisant. Mais nous pouvons supposer que H a une valeur plus grande, $\mathcal{H}$, dans un volume a^3 de chaque inhomogénéité. La condition pour que des électrons de grande énergie à l'entrée de la Galaxie aient moins de 1 BeV après

([2]) J. H. Oort, *Ap. J.*, 116, 1952, p. 233.
([3]) S. P. Wyatt, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 304.

un trajet fL est $\mathcal{H} \gtrsim (3.10^{-5}/f)$ gauss, où nous avons écrit : (temps passé dans les traversées $\sim$ temps T de traversée de la Galaxie calculé au paragraphe 3 de la 1[re] Note). Avec $f \sim 0,1$ nous obtenons $\mathcal{H} \gtrsim 3.10^{-4}$ gauss et, pour $a^3/\lambda^3 = 3$ % nous avons : temps d'une traversée de $\mathcal{H} \sim 20\,000$-$200\,000$ ans, ce qui semble raisonnable. Ainsi *les électrons peuvent être éliminés si, par exemple,* 3 % *de l'espace galactique est occupé par un champ de l'ordre de* 3.10^{-4} *gauss,* ce qui n'augmente pas trop sa valeur moyenne. $\mathcal{H}$ sera plus petit si les électrons ont à traverser toute la Galaxie avant de nous parvenir. Ce serait là précisément le cas suggéré au paragraphe 1, puisque les électrons se déplacent en sens inverse des protons et noyaux. Si cette image était juste, les R. C. du bord de bras opposé au Soleil comporteraient des électrons de grande énergie; et il devrait y avoir un excès de photons de rayonnement de freinage venant de la direction de Cassiopeia-Auriga, mais en nombre trop petit pour être observables.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les lois de Raoult.* Note (*) de M[me] **Geneviève Darmois** et M. **Eugène Dumesnil**, présentée par M. Eugène Darmois.

La loi tonométrique de Raoult s'écrit

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \tag{1}$$

p_0 désigne la pression de vapeur du solvant pur, p la pression partielle du solvant au-dessus de la solution qui contient n_2 moles du corps dissous et n_1 moles du solvant. Pour des solutions étendues, le second membre de (1) est sensiblement n_2/n_1. Les mesures de pression partielle de vapeur sont assez difficiles ; on préfère utiliser la cryométrie et l'on démontre que, en solution étendue, l'abaissement ΔT du point de fusion du solvant est donné par

$$\Delta T = \frac{RT^2}{JL_f} \frac{n_2}{n_1}, \tag{2}$$

où L_f est la chaleur de fusion d'une mole de solvant ; $n_1 L_f$ est donc la chaleur de fusion Q_f de la quantité de solvant employée pour faire la solution. (2) ne renferme plus la grandeur molaire du solvant. La comparaison de (1) et (2) montre que ces deux formules ne sont pas tout à fait équivalentes. Si elles fournissent toutes deux des renseignements sur la grandeur molaire du corps dissous, (1) donne en plus de tels renseignements sur la grandeur molaire du solvant.

Si l'on construit les courbes de pression partielle des deux constituants d'un mélange, on sait que, en solution étendue, elles sont toujours tangentes à la courbe prévue par la relation (1). On exprime d'habitude ce fait en disant que

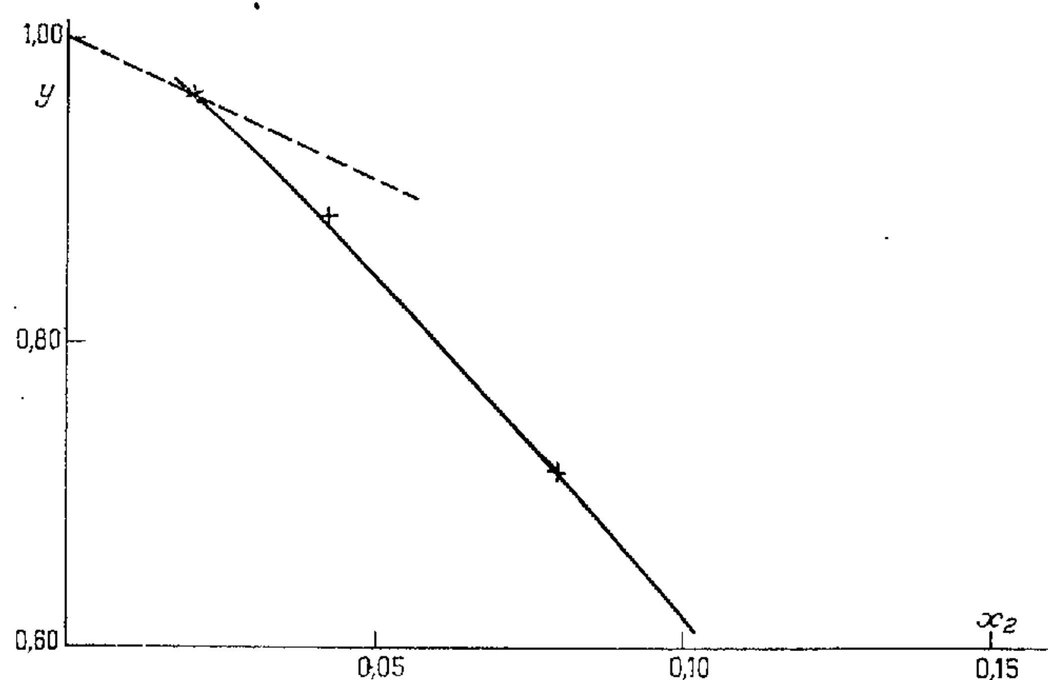
(*) Séance du 31 janvier 1955.

la loi de Raoult est une loi limite qui s'applique toujours aux solutions étendues du corps n° 2 dans le corps n° 1 ou réciproquement. Or, pour calculer n_2 et n_1, on doit connaître la masse molaire M_1 du solvant et celle M_2 du corps dissous. Dans les calculs on a employé les masses molaires de la formule chimique. C'est donc que ces masses molaires sont correctes et que le nombre des substances dites « associées » doit être très restreint.

Des difficultés peuvent toutefois se présenter pour les solutions électrolytiques pour lesquelles la loi tonométrique de Raoult est en défaut. Pour examiner un de ces cas, nous avons utilisé les mesures de Brönsted [1] pour la pression de vapeur de l'eau dans les mélanges $H_2O - SO_4H_2$. A 25°C, ces pressions de vapeur sont données par le tableau suivant ou $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ et $y = p/p_0$. Pour le calcul de x_2, on a pris $M_1 = 18$ et $M_2 = 98$:

x_2	0,02175	0,04255	0,0801	0,1110	0,2014
y	0,959	0,878	0,716	0,545	0,201
$1-y$	0,041	0,122	0,284	0,455	0,799

La courbe en traits pleins de la figure représente $y = f(x_2)$; le parcours dans la région avoisinant $y = 1{,}00$ est inconnu. Nous allons montrer que, en supposant que l'eau garde son poids molaire de 18 et que SO_4H_2 est dissocié



en deux ions, le parcours, en admettant la loi (1) est celui de la courbe pointillée qui représente ainsi une extrapolation possible. Dans la formule (1), il faut remplacer n_1 et n_2 par les nombres réels de particules; on doit donc écrire $n'_2 = 2n_2$ et $n'_1 = n_1$, ce qui donne

$$1 - y = \frac{2n_2}{2n_2 + n_1} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{1-y} = 1 + \frac{n_1}{2n_2}.$$

De même $1/x_2 = 1 + n_1/n_2$. D'où

(3) $$\frac{1}{1-y} - \frac{1}{2x_2} = \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad 1 - y = \frac{2x_2}{x_2 + 1}.$$

(1) Brönsted, *Z. Physik. Chem.*, 68, 1910, p. 693.

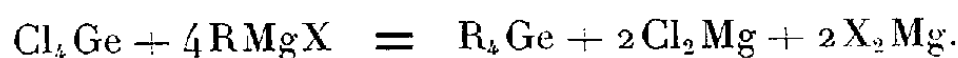
La courbe pointillée représente cette équation (3). Il y a donc des chances pour que l'eau conserve dans ces solutions étendues en SO_4H_2 son poids moléculaire habituel.

Pour utiliser les nombres du tableau précédent relatifs aux concentrations plus élevées, la seule façon correcte est de les traduire dans le langage de l'activité où ils s'accordent avec les autres procédés de mesure de cette grandeur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique des tétra-alcoylgermanes.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre, Pierre Mazerolles** et **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude magnétooptique des huit premiers germanes symétriques a permis d'observer que l'incrément de rotation du groupe CH_2 présente dans ces composés une variation alternée qui s'atténue rapidement pour conduire, après le dérivé butylé, à une valeur qui est celle du module de CH_2 dans les alcanes. La contribution du groupe (GeC_4) peut donc être déduite des constantes des termes supérieurs de la série.

Les germanes symétriques normaux ont été préparés comme les alcoylstannanes isologues ([1]) par action des organomagnésiens sur le chlorure ou le bromure de Ge IV selon la réaction



$$Cl_4Ge + 4RMgX = R_4Ge + 2Cl_2Mg + 2X_2Mg.$$

Cette méthode donne des rendements très satisfaisants (sauf pour le premier terme) à condition de prendre un large excès de magnésien et de remplacer en fin de réaction l'éther par un solvant moins volatil (homologues du benzène).

Les halogénures de germanium étaient obtenus par l'action des hydracides correspondants sur le bioxyde GeO_2 spectrographiquement pur et purifiés par distillation fractionnée après digestion sur CO_3Na_2 anhydre.

La préparation du tétraméthylgermane présente certaines difficultés dues à sa volatilité et à la formation d'un azéotrope avec l'éther (Éb : 34°).

Les germanes bruts légèrement colorés ont été traités par l'acide sulfurique concentré ([2]), puis lavés à l'eau et distillés. En raison de leur grande stabilité thermique on a pu distiller les termes supérieurs de la série au-delà de 300° sans la moindre décomposition. Du méthyl à l'hexylgermane, les points d'ébullition étaient les suivants : 43,5, 163,5, 225 et 278°/760 mm, 173°/4 mm, 192°/3 mm.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) M. Lesbre et R. Dupont, *C. R. du 78e Congrès des Sociétés Savantes*, Toulouse, 1953, p. 431.

([2]) D. L. Tabern, W. K. Orndorff, L. M. Dennis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2039.

Les dérivés amylé et hexylé ont été préparés récemment par B. E. Cook ([3]) mais les heptyl et octylgermanes n'ont pas encore été décrits.

Voici les constantes physiques et les données analytiques relatives à ces nouveaux dérivés :

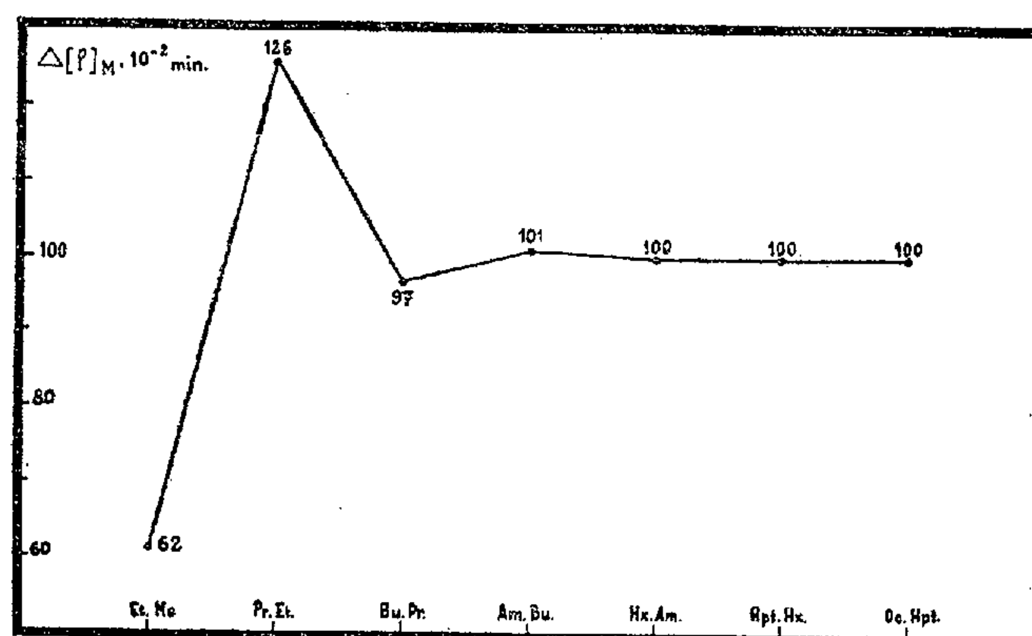
	Éb.	n_D^{20}.	d_4^{20}.	RM_D calc.	RM_D mes.	C (%) calc.	C (%) mes.	H (%) calc.	H (%) mes.	Ge (%) calc.	Ge (%) mes.
$Ge(C_7H_{15})_4$...	217°/3	1,4626	0,8985	143,70	143,8	71,64	72,58	12,89	13,03	15,47	15,5
$Ge(C_8H_{17})_4$...	236°/2	1,4640	0,8938	162,28	162,2	73,14	73,24	13,05	13,07	13,81	13,9

Le germanium était dosé par la méthode de C. H. Kraus et C. L. Brown ([4]).

La mesure des rotations magnétiques $[\rho]_M$ a été effectuée dans les conditions décrites pour les alcoylstannanes ([5]). Le tableau ci-après groupe nos résultats : ρ est la constante de Verdet pour $\lambda = 0,578\ \mu$; $[\rho]$ est la constante spécifique ; n étant l'indice de réfraction, $[\Omega]_M = [\rho]_M . [9n/(n^2+2)^2]$ représente la rotativité ; enfin nous donnons la dispersion $\delta = (\rho_{0,436}/\rho_{0,578})$.

	Ge(Me)₄.	Ge(Et)₄.	Ge(Pr)₄.	Ge(Bu)₄.	Ge(Am)₄.	Ge(Hex)₄.	Ge(Hept)₄.	Ge(Oct)₄.
(°C)........	18,0	18,6	16,5	19,0	17,9	18,0	17,9	20,0
d_4^t...........	0,9781	0,9917	0,9541	0,9345	0,9162	0,9093	0,8996	0,8938
(min).......	0,01972	0,01729	0,01773	0,01717	0,01676	0,01656	0,01635	0,01621
$\rho]$ (min).....	0,02016	0,01744	0,01858	0,01837	0,01829	0,01821	0,01817	0,01814
$\rho]_M . 10^{-2}$ min.	267,6	329,3	455,2	552,6	653,2	752,7	853,1	953,2
$n_{0,578}$.........	1,3910	1,4442	1,4515	1,4580	1,4598	1,4614	1,4639	1,4647
$\Omega]_M . 10^{-2}$ min.	216,4	256,4	352,4	426,5	503,5	579,5	654,6	731,3
....	1,91	1,87	1,87	–	1,86	1,86	1,85	1,86

Là encore, pour les premiers termes les rotations et les rotativités n'étant pas en progression arithmétique, la loi d'additivité paraît en défaut. La figure ci-dessous qui représente pour la série la différence $\Delta[\rho]_M$ entre termes



([3]) *Thèse, Ann. Arbor*, Université de Michigan, 1948.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3692.

([5]) D. Voigt, M. Lesbre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1485.

successifs montre bien une alternance marquée qui s'atténue pour conduire, à partir du butylgermane, à une valeur constante très voisine de 100.

L'addition de $4CH_2$ à la molécule entraîne donc une augmentation du module moléculaire de 100.10^{-2} min, en excellent accord avec le module d'un chaînon CH_2 dans les alcanes et leurs dérivés. La loi d'additivité s'appliquant normalement à partir du butylgermane, on peut calculer en partant des termes supérieurs, la constante de la liaison (Ge-C) ainsi que le module du germanium (lié à quatre atomes de carbone)

$$[\rho]_{(GeC_4)}=\frac{160}{4}.10^{-2}\,\text{min}; \qquad [\rho]_{Ge}=122.10^{-2}\,\text{min}.$$

Si les observations que nous venons de faire sont en tout point comparables à celles auxquelles nous a conduit l'étude des stannanes, on peut toutefois remarquer que l'alternance du module du CH_2 est moins marquée, et plus vite amortie dans le cas des germanes.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un processus de germination dans l'oxydation du cuivre sous basse pression.* Note (*) de MM. **Finn Grønlund** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

En étudiant le mécanisme de l'oxydation du fer à haute température et sous basse pression, J. Bardolle et J. Bénard ont montré que des germes d'oxyde pouvaient se former dans certaines conditions en des points particuliers de la surface et que la répartition de ces germes était en relation étroite avec la structure du métal [1]. Nous nous sommes proposés de rechercher si un mode de réaction analogue pourrait être mis en évidence au cours de l'oxydation du cuivre. Un processus de ce genre nous semblait en effet pouvoir expliquer certains aspects signalés antérieurement [2].

Nos expériences ont été effectuées sur des plaquettes de cuivre OFHC ($25 \times 16 \times 1$ mm). Après abrasion sous l'eau jusqu'au papier 5/0 les échantillons étaient soumis à un chauffage sous vide (10^{-4} mm Hg) à 950° C pendant 4 h, polis électrolytiquement dans le bain phosphorique et enfin portés pendant 30 mn sous vide à la température d'oxydation, avant d'admettre l'oxygène. Ces traitements préalables ont permis d'obtenir un état de surface bien défini qui donnait des résultats reproductibles. Les essais d'oxydation ont été effectués à des températures comprises entre

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231; 239, 1954, p. 706; J. Bardolle et J. Bénard, *Rev. Métall.*, 49, 1952, p. 613.

(2) C. F. Elam, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936. p. 1604; J. R. Maréchal et M. Doucet, *Rev. Métall.*, 48, 1951, p. 561.

300 et 950° C sous des pressions d'oxygène inférieures à 1 mm de mercure, maintenues constantes pendant toute la durée de l'expérience.

Nous décrirons à titre d'exemple les particularités de la réaction à 500° C. Si l'on soumet à l'action de l'oxygène sous une pression de 1.10^{-2} mm Hg un échantillon amené au préalable sous vide à cette température, on observe, en fonction de la durée de réaction, plusieurs étapes dans la formation de l'oxyde. Pour des durées inférieures à 20 s aucune modification de la surface n'est perceptible au microscope. Au-delà, on voit apparaître des germes d'oxyde rougeâtre, dispersés d'une manière régulière sur chacun des cristaux du métal. Leur forme, leur orientation et leur nombre dépendent de l'orientation du réseau métallique sous-jacent (*fig.* 1).

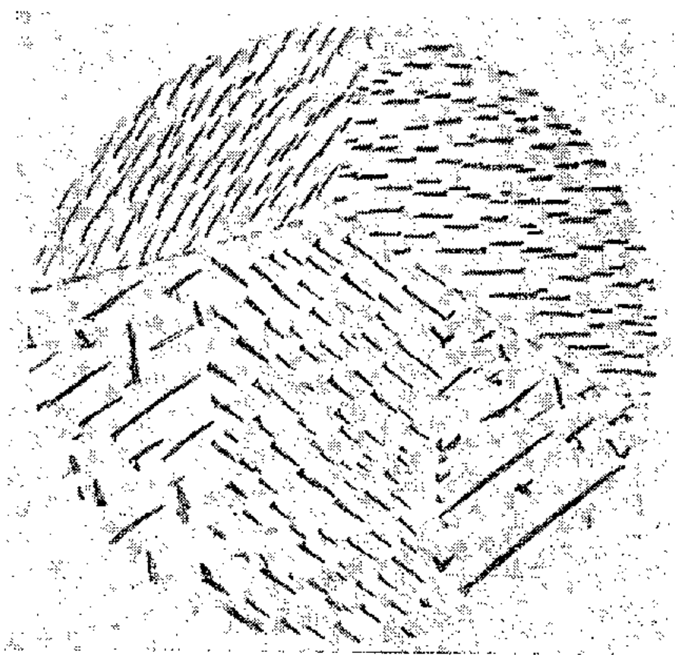


Fig. 1.

L'examen par la diffraction électronique montre qu'ils sont constitués exclusivement par l'oxyde Cu_2O. Ces germes se développent latéralement avec le temps et finissent par recouvrir entièrement la surface de l'échantillon (5 mn). Pour des durées supérieures la couche d'oxyde continue édifiée au cours de la période précédente se développe en épaisseur et présente transitoirement des teintes d'interférences épitaxiques assez pâles. A ce stade de l'oxydation l'on voit apparaître un film superficiel de CuO identifiable par diffraction électronique.

Lorsqu'on répète ces expériences sous des pressions variées comprises entre 1.10^{-3} et 1 mm Hg, on retrouve généralement la même succession de phénomènes. Il a été possible de réunir l'ensemble des résultats obtenus sur un diagramme en faisant correspondre à chaque expérience un point dont l'abscisse représente le logarithme de la pression d'oxygène et l'ordonnée le logarithme de la durée d'oxydation (*fig.* 2). On voit apparaître sur ce diagramme trois domaines correspondant respectivement aux films invisibles (I), aux germes (II) et aux couches continues (III).

Dans le domaine de germination (II) le nombre des germes varie considérablement en fonction de la pression. Il est de l'ordre de 6000 par millimètre carré vers 2.10^{-3} mm Hg, tandis qu'à 10^{-1} mm Hg il peut atteindre

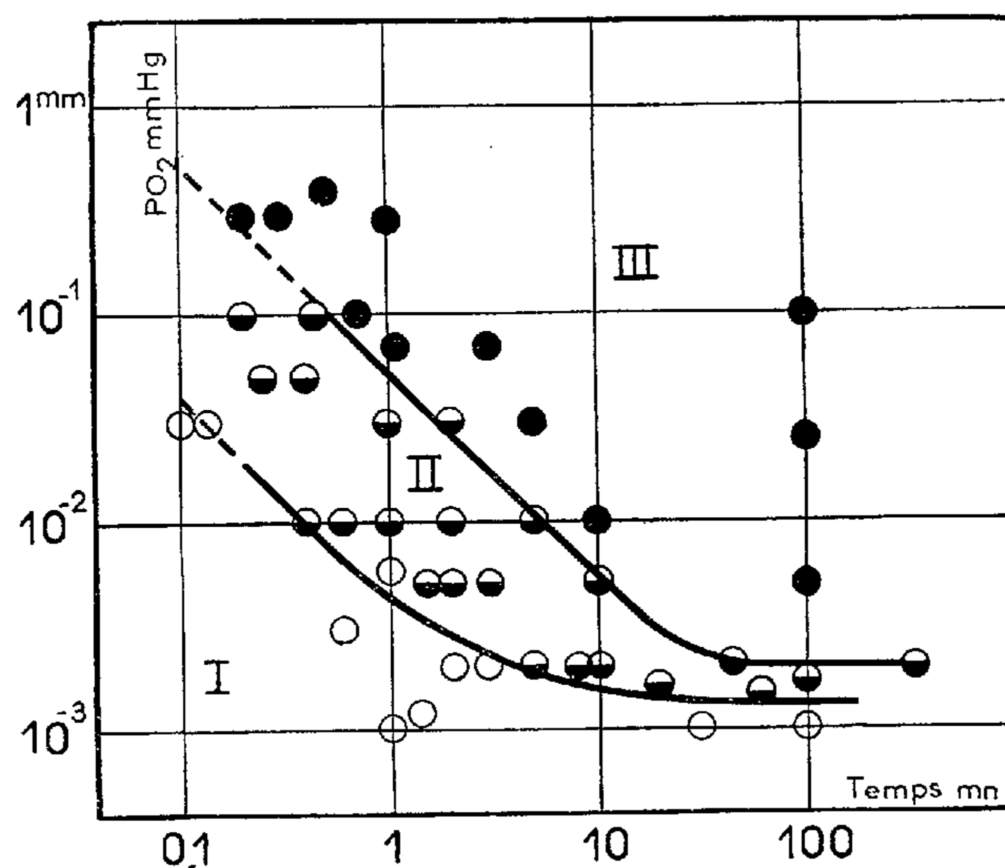


Fig. 2.

1 000 000 par millimètre carré. Pour cette raison le processus de germination devient très difficile à saisir lorsque la pression dépasse 1 mm Hg, le métal se recouvrant presque instantanément dans ces conditions d'une couche d'oxyde pratiquement continue.

Il résulte de cet ensemble d'expériences que lorsqu'on oxyde du cuivre sous basse pression la morphologie de l'oxyde formé est fonction de la valeur de la pression et de la durée de réaction. Il existe en particulier un domaine intermédiaire bien défini à l'intérieur duquel l'oxydation s'opère de façon discontinue. Ce processus apparaît comme la transition entre le mécanisme de formation des films minces d'épaisseur limitée obtenus sous très basse pression et le mécanisme classique de croissance par diffusion observé aux pressions plus élevées.

Nous nous proposons de décrire dans une prochaine publication les modifications du diagramme précédent en fonction de la température.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la transformation eutectoïde d'un alliage de cuivre à 6 % de beryllium.* Note de M. **Arunachala Viswanathan**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Des expériences sur l'alliage Cu-Be à 6 % Be montrent l'apparition, lors d'une trempe de 750° C, d'une nouvelle phase intermédiaire, cubique centrée, qui disparaît par revenu. Ces essais soulignent la complexité des phénomènes qui se produisent au-dessous de la température eutectoïde.

Le but initial du présent travail était de vérifier les différents modes de transformation par trempe et revenu de la phase β des alliages de cuivre et de beryllium, et en particulier la transformation de type martensitique mise en évidence par A. Saulnier ([1]) au microscope électronique.

Nous avons réalisé un alliage de cuivre et de beryllium à 6 % de beryllium, répondant à la composition de la phase β. Les échantillons, sous forme de limaille, ont été examinés par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer de 11,45 cm de diamètre.

Dans une première série d'expériences, les échantillons de limaille étaient enfermés dans des tubes de silice, qui étaient portés à 750° C et trempés à l'eau ou à l'air liquide. Dans tous les cas, nous avons observé après trempe les raies des phases α et γ ce qui indique que la décomposition $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ se produit automatiquement à la trempe dans ces conditions.

Les résultats ont été différents lorsque les échantillons de limaille étaient enfermés dans des tubes de pyrex qui permettent un effet de trempe beaucoup plus rapide. On observe alors, aussitôt après trempe, les raies des phases α (cubique à faces centrées, $a = 3,59$ Å) et β (cubique centrée, $a = 2,78$ Å); de plus sont visibles des raies faibles dont les trois premières correspondent aux équidistances de 2,02 Å — 1,44 Å — 1,18 Å. Ces raies peuvent être attribuées à une structure cubique centrée de paramètre 2,87 Å. Peut-être cette phase possède-t-elle une surstructure dont les raies sont très difficiles à percevoir.

Après un revenu de deux heures successivement à 100, 150 et 200° C, les raies de la phase nouvelle disparaissent complètement dès le revenu à 100° C et la phase α devient plus importante. Les raies de la phase β s'élargissent puis la raie γ (100) commence à apparaître à 150° C. Vers 200° C les raies de la phase γ deviennent décelables avec netteté.

Nous avons également utilisé comme échantillons des plaquettes usinées dans l'alliage coulé, meulées de manière à obtenir une facette plane et polie électrolytiquement pour enlever les couches écrouies. Ces plaquettes ont été enfermées dans des tubes de pyrex sous vide pour éviter l'oxydation lors du chauffage. Quelques uns des tubes ont été trempés à l'eau après un chauffage de 48 heures à 750°C., d'autres dans la soude à 10 % après deux heures de chauffage à la même température.

Les diagrammes ont été pris à la chambre à incidence variable de C. Legrand ([2]), dans les deux cas, immédiatement après la trempe et après des revenus d'une durée de deux heures successivement à 200, 300 et 400°C, toujours dans les tubes de pyrex scellés sous vide.

Tous les clichés révèlent les raies de la phase α . Les raies de la phase β ne

---

([1]) *Rev. de Métallurgie*, 51, n° 7, 1954, p. 467-481.

([2]) *Bull. Soc. Franç. de Minéralogie et Cristallographie*, 74, 1951, p. 20.

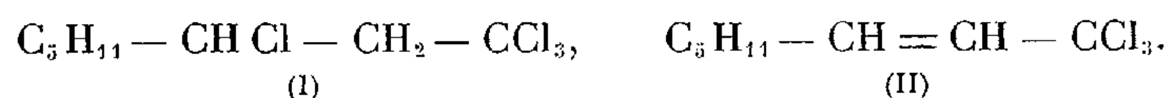
sont pas visibles bien qu'on voit de grosses taches à leur emplacement. Les raies de la phase γ ne sont nettes qu'à partir de 300°C.

Ces résultats mettent en évidence la complexité des processus de décomposition de la phase β trempée en fonction de la vitesse de trempe et de la température de revenu, processus qui mettent en jeu l'apparition d'une phase intermédiaire cubique centrée lorsque la vitesse de trempe est suffisamment rapide (limaille dans les tubes de pyrex).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques réactions de Kharasch sur l'heptène-1. — Synthèse de l'octène-2 oïque et l'octanoïque.* Note de MM. **Georges Dupont**, **Raymond Dulou** et **Charles Pigerol**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la suite des travaux de Kharasch ([1]), ([2]), nous avons pensé que nous pourrions fixer, en présence de peroxydes organiques, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme sur l'heptène-1 et obtenir ainsi de nouvelles synthèses de l'octène-2 oïque et de l'octanoïque.

a. Addition du tétrachlorure de carbone. — Le mécanisme de cette fixation, mis en évidence par Kharasch, conduit au dérivé tétrachloré de formule (I), huile incolore distillant à 113° sous 5 mm et se formant avec un rendement de 72 % quand le peroxyde de benzoyle est utilisé comme catalyseur :



$$\underset{(I)}{C_5H_{11}-CHCl-CH_2-CCl_3}, \qquad \underset{(II)}{C_5H_{11}-CH=CH-CCl_3}.$$

Le dosage du chlore (Cl % théorique, 56,34; Cl % trouvé, 56,26) et la cryoscopie dans le benzène permettent d'attribuer à (I), la formule brute $C_8H_{14}Cl_4$.

La formule (I) est démontrée par les faits suivants :

1° la déchlorhydratation à froid par la potasse alcoolique enlève une molécule d'hydracide par molécule de tétrachlorure (I), et donne le dérivé trichloré éthylénique (II).

Le caractère éthylénique et la formule de ce dérivé sont montrés par

— la fixation rapide de brome en solution dans le tétrachlorure de carbone;

— l'oxydation permanganique qui conduit à l'*hexanoïque* caractérisé par son indice d'acide, par son ester parabromophénacylique (F 70°),et par l'épreuve du point de fusion du mélange de celui-ci avec le même ester de l'hexanoïque. La présence du groupement $-CCl_3$ sera montrée par ailleurs.

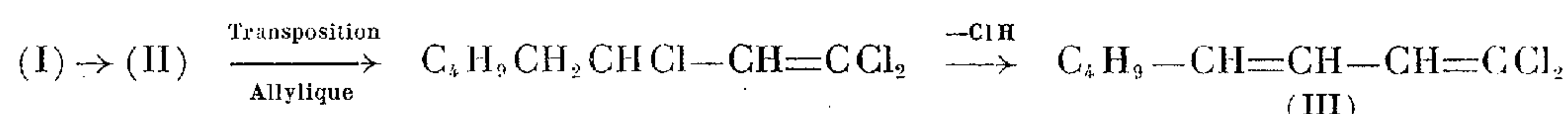
— le spectre Raman qui possède une raie intense à 1614 cm^{-1} permettant de supposer la présence d'une double liaison secondaire-secondaire dont la fréquence est fortement abaissée par les trois atomes de chlore voisins.

([1]) Kharasch, Otto Reinmuth et J. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1100.

([2]) Kharasch, E. V. Janssen et W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1100.

2° L'action de la potasse alcoolique à l'ébullition enlève deux molécules d'hydracide rapidement; les deux autres ne sont éliminées que plus lentement.

Les travaux de Kirrmann ([3]) sur la transposition allylique nous permettent de supposer le mécanisme suivant pour expliquer l'élimination rapide de deux atomes de chlore :


$$(I) \rightarrow (II) \xrightarrow[\text{Allylique}]{\text{Transposition}} C_4H_9CH_2CHCl-CH=CCl_2 \xrightarrow{-ClH} \underset{(III)}{C_4H_9-CH=CH-CH=CCl_2}$$

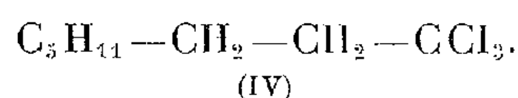
Le tétrachlorure (I) traité par la quantité de potasse correspondant à l'élimination de 2ClH, conduit au diène dichloré (III), huile jaune très instable ($É_{30}$ 115°) ne donnant pas de dérivé maléique mais dont le spectre Raman présente deux raies éthyléniques à 1591 cm^{-1} et 1644 cm^{-1} caractérisant la conjugaison.

3° Le tétrachloro-1.1.1.3 octane (I) et le trichloro-1.1.1 octène-2 (II) traités par la potasse glycolique à 175-180° donnent l'octène-2 oïque. L'acide a été purifié par préparation de l'octénoate de méthyle et distillation de ce dernier ($É_{19}$ 114°).

L'ester a été identifié par son indice de saponification et par l'hydrogénation de la double liaison 2-3 sur platine dans l'acétate d'éthyle; cette hydrogénation conduit à l'octanoate de méthyle dont la saponification donne l'octanoïque (ester parabromophénacylique F 67°, épreuve du point de fusion du mélange avec l'octanoate de parabromophénacyle).

Ces réactions démontrent bien l'existence d'un groupement terminal CCl_3 dans le produit de la réaction.

b. Addition du chloroforme sur l'heptène-1. — En présence de peroxyde de benzoyle et sous pression de façon à porter la température à 90°, le chloroforme se fixe sur l'heptène-1 pour donner le trichloro-1.1.1 octane (IV). Rdt. 23 %. Le chloroforme et l'heptène-1 non combinés étant récupérables.


$$\underset{(IV)}{C_5H_{11}-CH_2-CH_2-CCl_3.}$$

Le trichlorure (IV) a été caractérisé par sa transformation en octanoïque par hydrolyse sulfurique suivant la méthode indiquée par Prins ([4]). L'acide a été identifié par son indice d'acide, par son ester parabromophénacylique (F 67°) et par l'analyse de ce dernier (Br % théorique, 22,66; Br % trouvé, 22,76).

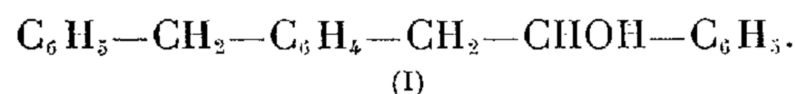
Ceci montre la présence d'un groupement terminal $-CCl_3$ dans le produit étudié et par suite que le chloroforme s'est bien scindé en deux radicaux libres .H et $.CCl_3$.

([3]) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7, 1940, p. 586.

([4]) PRINS, *J. Prakt. Chem.*, 89, 1914, p. 414.

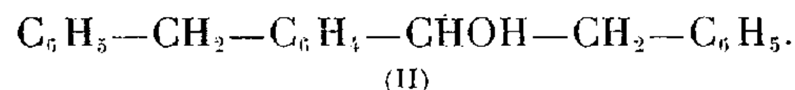
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques composés nouveaux de la série du diphényl-méthane.* Note de MM. **Henry Gault** et **Mohamed Selim**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Communication antérieure ([1]), nous avons décrit un mode de préparation du *p*-(benzyl-benzyl)-phényl-carbinol (I) par condensation du benzaldéhyde avec le dérivé magnésien du monochlorométhyl-diphényl méthane :



$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-CHOH-C_6H_5.$$
(I)

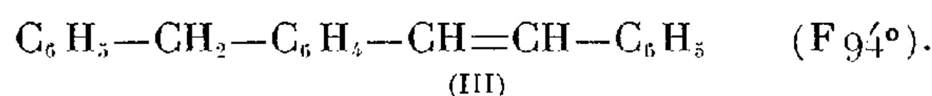
L'objet de la présente Note est d'exposer nos recherches relatives d'une part, à l'obtention du *p*-(benzyl-phényl)-benzyl-carbinol (II), isomère de position de (I) et, d'autre part, à l'étude de quelques propriétés chimiques de ces deux alcools.



$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CHOH-CH_2-C_6H_5.$$
(II)

1. *p*-(Benzyl-phényl)-benzyl-carbinol (II). F 84°. — Il se forme, avec un rendement de 80 %, par condensation de l'aldéhyde *p*-benzyl-benzoïque avec le dérivé magnésien du chlorure de benzyle, dans des conditions expérimentales identiques à celles que nous avons décrites pour la préparation du carbinol (I).

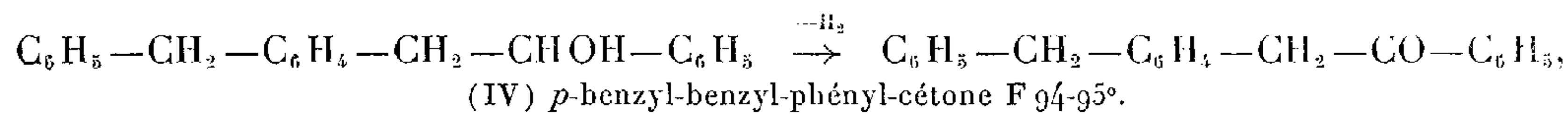
2. Propriétés chimiques des carbinols (I) et (II). — *a. Déshydratation.* — Comme nous l'avons déjà indiqué ([1]), les deux alcools se déshydratent facilement sous l'action de l'acide sulfurique dilué à chaud, avec formation du même hydrocarbure stilbénique le *p*-benzylstilbène :



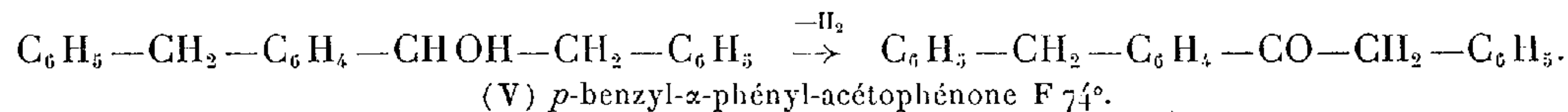
$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH=CH-C_6H_5 \quad (F\,94°).$$
(III)

Cet hydrocarbure, par simple chauffage au-dessus de son point de fusion, se transforme en son isomère géométrique fondant à 112°. Nous cherchons à préciser la structure qu'il convient d'attribuer à chacun de ces deux isomères.

b. Déshydrogénation. — La déshydrogénation des deux alcools isomères (I) et (II) par le N-bromacétamide, suivant la technique décrite par J. Lecomte ([2]), nous a conduit à la *p*-(benzyl-benzyl)-phényl-cétone ou *p*-benzyldésoxy-benzoïne (IV) F 94-95° et, respectivement, à la *p*-benzyl-α-phényl-acétophénone ou (phényl-acétyl)-4 diphénylméthane (V). F 74°.



$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-CHOH-C_6H_5 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_5,$$
(IV) *p*-benzyl-benzyl-phényl-cétone F 94-95°.

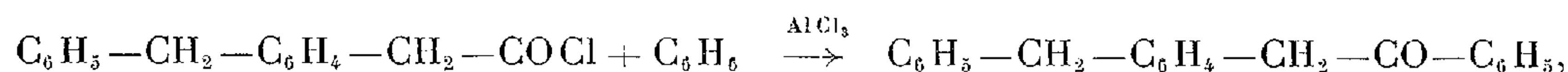


$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CHOH-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CO-CH_2-C_6H_5.$$
(V) *p*-benzyl-α-phényl-acétophénone F 74°.

([1]) H. Gault et M. Selim, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1953, p. 465.

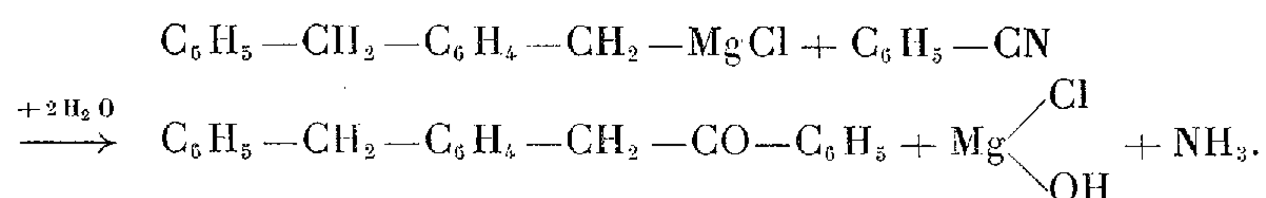
([2]) J. Lecomte et C. Dufour, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1887.

Nous avons préparé la cétone (IV) par deux autres séries de réactions tout à fait différentes : condensation du chlorure de l'acide *p*-benzyl-phénylacétique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium



$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_5,$$

et condensation du benzonitrile avec le dérivé magnésien du monochlorométhyl-diphénylméthane



$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-MgCl + C_6H_5-CN$$
$$\xrightarrow{+2H_2O} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_5 + Mg\begin{smallmatrix}Cl\\OH\end{smallmatrix} + NH_3.$$

L'obtention de cette cétone par deux voies différentes confirme la structure du carbinol (I).

L'obtention de la cétone (V), déjà préparée par N. P. Buu-Hoï ([3]), par condensation du chlorure de phénylacétyle avec le diphénylméthane en présence de chlorure d'aluminium, confirme la structure du carbinol (II).

Nous poursuivons l'étude de ces divers composés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques* ([1]). V. *Synthèse du linalol et de ses homologues*. Note de M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par condensation de la méthylhepténone avec $CH_2{=}CH.MgBr$, on obtient le linalol racémique, avec un rendement excellent, et ses homologues avec d'autres magnésiens vinyliques.

Les alcools biéthyléniques présentent des structures variées selon les positions respectives de l'hydroxyle et des liaisons doubles.

Les magnésiens vinyliques sont des réactifs de choix pour leur préparation. On a envisagé leur condensation avec un dérivé carbonylé déjà éthylénique, leur action sur un ester, qui introduit en une fois les deux liaisons doubles, et sur les hétérocycles dihalogénés qui renferment, en puissance, un alcool mono-éthylénique.

Au premier mode de préparation se rattachent des alcools simples, d'ailleurs mal connus, et quelques représentants naturels.

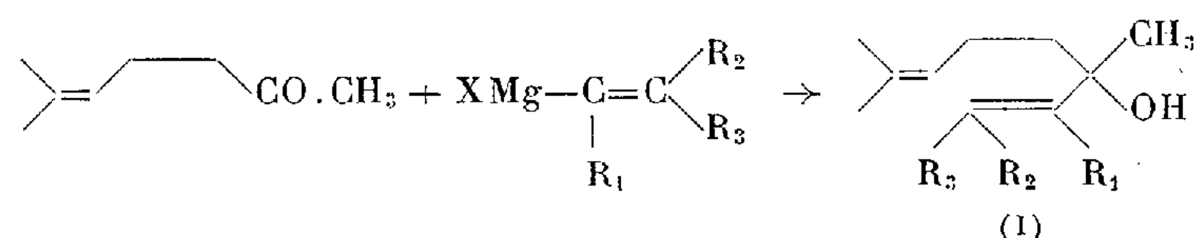
Les alcools $\Delta_{1,6}$ biéthyléniques (I) du type linalol résultent de la conden-

---

([3]) N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *Rec. Trav. Chim.*, 65, 1946, p. 251.

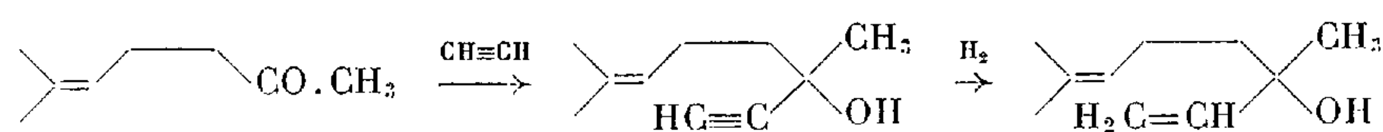
([1]) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 314.

sation de la méthylhepténone avec les magnésiens vinyliques :



La condensation magnésienne est effectuée à froid, avec un excès de magnésien (25 %) et, la décomposition du complexe formé, par une solution saturée froide de $ClNH_4$. On n'évite pas cependant la formation de triènes de déshydratation, à forte odeur terpénique, dont l'étude n'a pas été faite.

A partir de $CH_2=CH.MgBr$, on a ainsi obtenu le linalol racémique avec un rendement de 83 %. Ses constantes sont en bon accord avec celles du produit obtenu par la voie suivante ([2]) :



Linalol racémique.	Normant.	Ruzicka et Fornasir ([2]).
E_p	83-84/11	86-88/13
D_t	0,860/23	0,865/15
n_D^t	1,4602/23	1,4658/19
Phényluréthane	F 65°	F 63-65°

La synthèse de la méthylhepténone peut se faire à partir de $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$ et $(CH_3)_2C=CH.CH_2Br$. On remarquera que ce bromure est très accessible à partir des magnésiens vinyliques ([1]) et qu'ainsi, l'édification de la série terpénique, par notre méthode, remplace, à chaque stade cétonique, l'emploi de $CH\equiv CH$ selon Ruzicka par celui de $CH_2=CH.MgBr$.

Divers homologues du linalol ont été préparés en faisant varier la nature du magnésien vinylique. Ces alcools présentent des odeurs agréables bergamote-lavande diversement nuancées.

Alcools (I).

	R_1.	R_2.	R_3.	Bromure utilisé.	Rendement (%).
	H	H	H	$CH_2=CH.Br$	83
a.	H	H	CH_3	$CH_3.CH=CHBr$	60
b.	H	H	C_5H_{11}	$C_5H_{11}.CH=CHBr$	65
c.	H	CH_3	CH_3	$(CH_3)_2C=CHBr$	61
d.	CH_3	H	H	$CH_3.CBr=CH_2$	68

En voici les constantes physiques :

a. Diméthyl-4.8 *nonadiène*-2.7 *ol*-4 ($C_{11}H_{20}O$); $É_{13}$ 99-100; D_{22} 0,864; n_D^{22} 1,4652

b. Diméthyl-8.12 *tridécadiène*-6.5 *ol*-8 ($C_{15}H_{28}O$); $É_{12}$ 154-156; D_{22} 0,842; n_D^{22} 1,4661

([2]) Ruzicka et Fornasir, *Helv. Chim. Acta*, 2, 1919, p. 184.

c. *Triméthyl*-2.4.8 *nonadiène*-2.7 *ol*-4 ($C_{12}H_{22}O$); $É_{12}$ 106-107; D_{20} 0,866; n_D^{20} 1,4692

d. *Triméthyl*-2.3.7 *octadiène*-1.6 *ol*-3 ($C_{11}H_{20}O$); $É_{13}$ 98-99; D_{22} 0,866; n_D^{22} 1,4658.

Enfin, un alcool biéthylénique d'un type différent a été préparé, avec un rendement de 80 %, en traitant le citronellal par $CH_3.CH{=}CH.MgBr$; on obtient le *diméthyl*-6.10 *undécadiène*-2.9 *ol*-4 ($C_{13}H_{24}O$) $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHOH.CH{=}CH.CH_3$; $É_{13}$ 127-128; D_{23} 0,863; n_D^{23} 1,4662.

Les alcools biéthyléniques simples, notamment α, α′ seront décrits par la suite.

MINÉRALOGIE. — *Le magnésium des squelettes des organismes marins ne se trouve que dans le réseau de leur calcite, l'aragonite restant toujours pure.* Note de MM. **Guy Périnet** et **Roger Michaud**, présentée par M. Charles Mauguin.

De nombreux auteurs (1) ont signalé, à la suite d'analyses chimiques ou spectrographiques, la présence de magnésium dans les squelettes d'organismes marins constitués de calcite, d'aragonite ou d'une association des deux. D'après ces résultats, le magnésium est surtout lié à la calcite; certains auteurs pensent que Mg est présent sous la forme de dolomite.

Nous avons pensé qu'un examen structural aux rayons X de ces squelettes apporterait quelques précisions à ce sujet, et avons pris les diagrammes de 25 squelettes de végétaux et d'animaux provenant du Golfe du Lion (cryptogames, cœlentérés, bryozoaires, etc.). (Diagrammes de poudre, rayonnement Cu filtré, chambre cylindrique de précision de grand diamètre.)

Aucun des 25 spectres obtenus n'a révélé la présence (à la limite de sensibilité des rayons X près, soit en l'espèce environ 1 %) de dolomite ou d'un autre composé magnésien (carbonate, etc.). Les squelettes aragonitiques ont donné le spectre normal de l'aragonite. Par contre, si quelques squelettes calcitiques ont fourni un spectre de calcite pure, la plupart d'entre eux ont montré l'existence d'un réseau calcitique ayant une maille un peu inférieure à celle de la calcite pure, et intermédiaire entre celles de la calcite et de la dolomite (on obtient d'ailleurs après calcination des squelettes à 900° C, les spectres juxtaposés de CaO et MgO), comme le montre le tableau ci-après :

(1) M. M. Prenant, entre autres, dans une publication de 1927.

	a.	c.	$\frac{c}{a}$.
Calcite	4,981 Å	17,020 Å	3,417 Å
Squelettes calcitiques	4,953 à 4,930	16,910 à 16,800	3,414 à 3,407
Dolomite	4,815	16,119	3,347

Dans le cas de squelettes contenant à la fois de la calcite et de l'aragonite, avec Mg associé, celui-ci ne se trouve jamais (diminution de la maille) que dans la calcite.

En résumé, on n'a constaté aux rayons X la présence de Mg dans les squelettes d'organismes marins que si ceux-ci contiennent de la calcite; ce Mg est inséré dans le réseau de la calcite dont il diminue la maille, l'aragonite restant pure, et ne se présente pas sous forme de composé magnésien distinct.

GÉOLOGIE. — *Sur les relations systématiques entre les Théridomyidés et divers Rongeurs fossiles d'Afrique.* Note de M. **René Lavocat**, présentée par M. Paul Fallot.

La structure de la mandibule oblige à séparer entièrement des Théridomyidés les Rongeurs fossiles africains rapprochés autrefois de cette famille. Conséquences systématiques.

Sur la foi des caractères dentaires, divers Rongeurs fossiles d'Afrique, notamment les genres *Phiomys*, *Paraphiomys*, *Pomonomys*, *Diamantomys*, avaient été jusqu'à maintenant rapprochés des Théridomyidés de l'Éocène et de l'Oligocène d'Europe. Cependant, les rares figures de la mandibule paraissaient indiquer pour celle-ci une structure hystricognathe. Lors d'un récent voyage que j'ai fait au Kénya, le Docteur L. S. B. Leakey, Directeur du Coryndon Museum, a soumis à mon examen une série de petits rongeurs du Miocène de cette région. Une attention spéciale a été apportée aux genres dont les dents étaient construites suivant le « plan *Theridomys* », et il a été facile de constater que *tous étaient hystricognathes*. On ne pouvait douter que ce caractère structural se retrouverait dans les formes de grande taille, et ceci a en effet été confirmé par l'examen de ces dernières formes, que le Docteur Mac Innes m'a autorisé à faire.

Une telle structure exclut de proches relations avec les Théridomyidés, chez qui la structure sciurognathe est la règle absolue. Pour ces mêmes raisons morphologiques qui nous ont amené autrefois (1) à séparer complè-

(1) R. Lavocat, *Révision de la Faune des Mammifères oligocènes d'Auvergne et du Velay*, édit. *Science et Avenir*, Paris, 1951.

tement les Théridomyidés européens, sciurognathes, des Rongeurs sud-américains, hystricognathes, nous devons maintenant les séparer tout aussi nettement des soi-disant Théridomyidés africains, hystricognathes également. Les ressemblances existant par ailleurs sont à attribuer à une nouvelle manifestation de cette tendance au parallélisme, si fréquente parmi les Rongeurs. Par leur caractère hystricognathe les Rongeurs africains sont beaucoup plus voisins des Rongeurs sud-américains, hystricognathes également, que des Théridomyidés, et bien que les relations restent sans doute en tous les cas assez lointaines, il paraît très vraisemblable que ces ressemblances morphologiques plus grandes correspondent à des affinités réelles plus grandes également.

Il paraît difficile en tout cas de maintenir la division en Paléotrogomorphes et Nototrogomorphes établie par S. Schaub ([2]), division qui joint à des avantages incontestables l'inconvénient de lier les Rongeurs africains plus étroitement aux Théridomyidés qu'aux Rongeurs sud-américains.

La présence de Rongeurs étroitement apparentés dans les deux faunes, par ailleurs si différentes, de l'Europe et d'Égypte était un fait assez paradoxal. La distinction que nous venons d'établir rend plus cohérents deux ensembles qui, tout nous l'indique, étaient très isolés l'un de l'autre et sans aucune relations directes, les peuplements anciens de mammifères paraissant avoir été entièrement indépendants l'un de l'autre dans ces deux régions, du moins après le Paléocène.

GÉOLOGIE. — *Identification de périodes périglaciaires distinctes, dans le Castrais.* Note (*) de M. **Georges Baeckeroot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Castrais, le calcaire lacustre éocène a constitué un groupe de trois petits causses qui se différencient par la présence ou l'absence d'une couverture procurée par les dépôts les plus récents des piémonts des Massifs voisins : en bordure du Massif de l'Agout, *le Causse couvert de Saint-Hippolyte* et le *Causse nu de Labruguière-Augmontel*; en bordure de la Montagne Noire, le *Causse couvert d'Aiguefonde et de Lacalm.*

1. *La couverture du Causse de Saint-Hippolyte* est le produit du remaniement, par épandage, des argiles rouges à cailloux de quartz, d'origine latéritique, qui reposent sur les dernières pentes de l'Ouest et du Sud-Ouest du Massif de l'Agout — y compris la surface du Sidobre ([1]). Tous ces

([2]) *Verh. Naturf. Ges. Basel*, 64, n° 2, 1953.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) G. Baeckeroot, *Bull. Ass. Géogr. fr.*, n°s 226-227-228, Mai-Juin-Juillet 1952, p. 121-125.

dépôts sont soliflués; l'épandage a pu se produire suivant le processus des solifluctions cryo-nivales de l'une des périodes de grands froids dites périglaciaires.

a. De *grandes coulées boueuses* se sont étendues *sur les plateaux* du causse *et dans ses dépressions*, bloquant toute évolution karstique. Les caractères des nappes semi-fluides n'y manquent pas : inégalités dans leur épaisseur; triage inégal de leurs éléments; moulage exact des aspérités de la surface du causse; limitation de la couverture aux régions proches du point de départ de la solifluction.

b. Sur les versants, de *petites coulées* ont remanié les grandes. Ailleurs, des *grèzes*, de type charentais, recouvrent les pentes partout où affleure la roche calcaire. Petites coulées et grèzes doivent être rapportées à une période cryo-nivale plus récente.

2. *Le piémont du Massif de l'Agout et le Causse de Labruguière-Augmontel :*

a. Les plateaux ne portent aucune couverture allogène. Les grandes coulées d'argile rouge, venues de l'Est, se sont heurtées au grand escarpement oriental du horst sans le submerger. Mais elles en ont largement recouvert la base; en la contournant vers le Sud, puis vers l'Ouest, elles se sont insinuées dans la vallée du Thoré, jusqu'à Payrin et au-delà. Elles ont pénétré dans les profonds vallons situés au Sud-Ouest d'Augmontel. On peut observer sur place que, contrairement à ce que suggère la Carte Géologique au 1/80 000e (Castres, 231), ces vallons sont *entièrement dans le Calcaire de Castres et que leurs fonds sont remblayés par les mêmes argiles rouges qui recouvrent les plateaux et les dépressions du Causse de Saint-Hippolyte*; deci-delà, des *lambeaux plaqués contre les versants* attestent la puissance minima de ce remblaiement quaternaire soliflué. Ces observations s'opposent donc à l'interprétation donnée, de ces « argiles rougeâtres à graviers », par la Notice de la Carte Géologique qui en fait une assise, $e'' g$, subordonnée au Calcaire de Castres.

b. Ces *grandes coulées* ont été *remaniées*. Au Nord de Payrin, une grande niche de nivation a émis un bourrelet de solifluction qui s'étend jusque sur la basse terrasse du Thoré. Des *grèzes* calcaires recouvrent tous les versants du causse, ainsi que les escarpements de faille qui limitent le horst; elles colmatent aussi les fonds et, dans les grands vallons de l'Est du causse, elles *recouvrent les dépôts rouges* de la précédente solifluction : ici encore, les produits de deux périodes périglaciaires distinctes peuvent être identifiés.

3. *La couverture du Causse d'Aiguefonde et Lacalm* fait partie du piémont de la Montagne Noire.

a. Les plus anciennes coulées de solifluction ont masqué les failles bordières et constitué, au pied de l'escarpement tectonique, des promon-

toires allongés, lentement inclinés vers le Nord et terminés par un musoir convexe. Le matériel en est constitué par des fragments non roulés, et déjà très altérés, de gneiss, et aussi de granite, emballés dans une masse brune d'éléments fins, ancienne boue consolidée; le sol qui en est résulté est propice aux cultures (corniche d'Aiguefonde).

b. En contrebas de ces promontoires, la surface très karstifiée du causse a reçu un épandage de fragments de toutes tailles, et encore très frais, des mêmes roches cristallines, issues de la Montagne proche. L'origine de ces *coulées plus récentes* se trouve dans de grandes niches de nivation qui rongent les versants situés sous le vent (versants gauches) des vallons débouchant de la Montagne, et dont la plus remarquable est celle d'Aupillac.

Il faut signaler la présence sur le causse de Lacalm, à Saint-Hilaire et à Ensire, d'un compayré de gros blocs de gneiss, et quelques-uns de granite, qui, au milieu d'une arkose très remaniée, reposent *directement* sur le causse et en obturent les orifices karstiques; on ne peut les supposer en place. Ces blocs, moins gros que les plus gros du Sidobre, ne sont, pas plus que ceux-ci, hydrauliquement transportables; ils n'ont pu être déplacés que par la poussée irrésistible des coulées boueuses de la dernière période périglaciaire, au milieu desquelles elles gisent encore.

Conclusions. — A. La zone du Castrais, comprise entre les limites des Massifs anciens et de la Mollasse, est occupée par des formations considérées, par la Carte Géologique, comme littorales et tertiaires : elles doivent être rapportées à des dépôts détritiques quaternaires constituant l'authentique piémont des Massifs anciens.

B. Dans ces piémonts, il est possible d'identifier les dépôts de deux périodes périglaciaires :

1. Dans le piémont du Massif de l'Agout, les coulées argileuses de second ordre et les grèzes ont recouvert la basse terrasse du Thoré; elles lui sont donc postérieures et l'on peut les dater de la fin du Wurm. Dans ces conditions, on est amené à dater du Riss, ou d'une période plus ancienne encore, les grandes coulées des plateaux du Causse de Saint-Hippolyte et du remblaiement de la base du Causse de Labruguière.

2. Dans le piémont de la Montagne Noire, si l'on date de la fin du Wurm les épandages qui recouvrent le Causse de Lacalm, c'est à la fin du Riss, ou d'une période antérieure, qu'il faut placer les coulées compactes et courtes qui masquent les failles-limite de la Montagne.

MÉTALLOGÉNIE. — *Contrôle paléogéographique des gisements de fer et de manganèse des Corbières*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Jaeger**, **André Ovtracht** et **Pierre Routhier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les gîtes de fer et manganèse sont très répandus dans le massif paléozoïque du Mouthoumet. Il s'agit de dépôts exogènes remplissant un karst fossile. Les minerais se sont formés au Tournaisien, à la suite d'une émersion caractérisant la phase bretonne dans toute cette partie de la France, car les mêmes phénomènes se retrouvent dans la Montagne Noire, les Pyrénées-Orientales et l'Ariège.

Les minerais de fer et manganèse du massif paléozoïque des Corbières, connus depuis l'antiquité, ont alimenté autrefois de nombreuses forges catalanes et ont encore été exploités pendant la première guerre mondiale. Jusqu'ici ces gîtes n'ont pas été étudiés dans leur cadre géologique régional et les expertises et rapports miniers se bornent à les attribuer *a priori* à une activité hydrothermale. Ces minerais se rencontrent d'Alet-les-Bains à l'Ouest jusqu'à Durban à l'Est. On les retrouve à la Montagne d'Alaric.

Au Nord de Palairac et de Quintillan d'anciens travaux montrent le minerai de fer en poches de formes irrégulières, disséminées dans les calcaires dévoniens. Très souvent, le centre et le haut du remplissage sont constitués d'oxydes (goethite concrétionnée, un peu d'hématite), alors que, sur les bords et vers la base, dominent des carbonates : sidérose et calcite, et des argiles jaunes, brunes ou rougeâtres. Cette partie carbonatée passe, souvent de façon graduelle, aux calcaires encaissants. Mais des contacts nets entre minerai oxydé et calcaire franc, ou des remplissages de poches presque exclusivement carbonatés ou argileux, sont quelquefois observés. Ce schéma s'applique à tous les gîtes de fer et manganèse des Corbières. On trouve d'ailleurs toujours du manganèse dans les concentrations de fer, et inversement. Les gîtes manganésifères montrent surtout : manganite, pyrolusite, limonite, calcite, sidérose et carbonates mixtes. Dans tous ces gîtes on peut observer de nombreuses formes intermédiaires entre le remplissage argilo-carbonaté, les carbonates et le minerai oxydé ou hydroxydé massif. Il paraît difficile de préciser actuellement l'ordre de succession des carbonates par rapport aux oxydes.

Ces gisements ne prennent de signification qu'une fois replacés dans leur cadre paléogéographique. Le Dévonien, représenté ici par des calcaires plus ou moins dolomitiques, se termine par les griottes famenniens. Le Carbonifère débute avec les lydiennes à nodules phosphatés et les calcaires du Viséen inférieur, surmontés par une puissante série schisteuse qui contient, vers la base, de nombreuses intercalations de conglomérats.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

Il y a donc lacune du Tournaisien qui correspond à une émersion provoquée par les mouvements de la phase bretonne. En effet, le Carbonifère repose indifféremment sur le Dévonien inférieur et moyen, ou sur le supérieur. D'autre part, les conglomérats contiennent surtout des éléments de lydiennes et de calcaires dévoniens (vers Mouthoumet, on y trouve aussi de nombreux galets de quartz laiteux et de laves très altérées). Enfin, près d'Auriac, des cavités irrégulières dans le Dévonien, d'origine karstique certaine, sont remplies de conglomérat et même d'une microbrèche de lydienne à ciment de lydienne. Près de Lanet, ces conglomérats reposent parfois sur le minerai de Fe-Mn, dont ils contiennent quelques rares galets [1]. Ce remaniement des minerais s'explique puisqu'ils se trouvent toujours sur ou dans le Dévonien, assez près de la couverture carbonifère quand celle-ci a été épargnée par l'érosion. Les minerais, inclus dans des calcaires souvent famenniens, et remaniés dans le Viséen, sont donc nécessairement d'âge tournaisien.

Les observations précédentes s'ordonnent remarquablement dans un cadre paléogéographique général, se raccordant à la synthèse de M. Thoral [2]. Karstification, concentration superficielle du fer et du manganèse, dépôts siliceux à Radiolaires et nodules phosphatés apparaissent comme une chaîne d'événements faisant suite à l'émersion. L'altération des terres émergées au Tournaisien, en lessivant la silice et en la transportant dans la mer voisine, a permis la prolifération des Radiolaires. Et les nodules phosphatés ne sont que des témoins supplémentaires de l'instabilité des fonds marins [3].

Ainsi les minerais de fer et manganèse du massif du Mouthoumet — et probablement aussi ceux de la Montagne Noire (Caunes et Vieussan par exemple) et certains des Pyrénées-Orientales [les Ambollas [4]] et de l'Ariège (Rancié) — sont d'origine exogène et formés par accumulation dans des karsts. On ne peut encore assurer qu'il s'agit d'un pur phénomène de « concentration résiduelle », ni exclure formellement l'hypothèse d'un dépôt dans les cavités d'un karst recouvert d'une lame d'eau plus ou moins littorale, hypothèse qui expliquerait mieux la présence de carbonates de fer et manganèse, et même, localement, de pyrite. De plus, on ne voit encore pas le mécanisme de la disjonction quantitative du fer et du manganèse.

Une origine endogène ne peut, en tout cas, être soutenue. Il est vrai que, dans certains amas relativement rares, des venues hydrothermales

---

(1) A. Ovtracht, *Dipl. Études sup. géologie*, Fac. des Sc. de Paris, 1953 (inédit).

(2) *Nouv. Archiv. Muséum Hist. nat. Lyon*, 1946, fasc. 1.

(3) L. Cayeux, *Les phosphates de chaux sédimentaires de France*, Paris, 1950.

(4) Renseignements communiqués par M. G. Guitard.

de barytine et quartz légèrement cuprifères recoupent le minerai de Fe-Mn, mais l'observation prouve que ces venues, nettement postérieures, sont indépendantes des phénomènes qui ont provoqué le remplissage des karsts. C'est le cas au col de Couise où des filonnets de barytine, avec bournonite et galène notamment ([5]), sillonnent certains amas d'oxydes de fer. On se trouve là à proximité immédiate de plusieurs petits gîtes de barytine minéralisée, autrefois exploités. Il est probable que les solutions hydrothermales atteignant les calcaires y ont emprunté les parcours de moindre résistance que représentaient les karsts préexistants.

SÉDIMENTOLOGIE. — *La consolidation des sédiments calcaires dans les régions tropicales.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de deux missions dans le Pacifique, il m'a été donné d'étudier ce qu'il est convenu d'appeler la roche de plage. Aux Tuamotu, elle est entièrement calcaire. Mais dans les plages quaternaires consolidées des petites baies des îles de la baie de Cauda-Nhatrang, des galets polis de toutes tailles (assez gros parfois), provenant de roches volcaniques, sont enrobés dans le substrat calcaire. Dans d'autres régions du Globe, des grains de silice, ou d'olivine, en plus ou moins grande quantité, se trouvent inclus dans le calcaire peu abondant. L'inclusion de ces éléments étrangers ne pose pas de problème. Ils sont comme des « noisettes dans le chocolat ». La question unique est la consolidation des éléments calcaires.

J'ai dit dans une précédente Note ([1]) que les spicules de *Sinularia* (genre d'Alcyonaires), se consolident en roche, sous l'eau. La présence de matière organique attaquée par les bactéries semble être un des facteurs essentiels du phénomène. Mais l'examen à la loupe binoculaire, aux grossissements de 70 et 120, des morceaux de roche de plage et des morceaux de roche de spicules de *Sinularia*, montre qu'il n'y a pas de ciment dans les interstices, entre les grains de calcaire détritique ou les spicules. Ces derniers restent parfaitement distincts avec leur contour initial très net, sauf aux endroits où deux grains étaient accolés, comme s'il y avait une fusion de ceux-ci. Mais, quand deux grains étaient éloignés, l'interstice demeure; il ne se remplit que très tard par des cristaux dépendant des parois voisines.

L'examen d'un petit éclat de cette roche montre que chaque grain ou débris de coquille ou de spicule ou chaque Foraminifère, brisé, possède, en coupe,

---

([5]) G. Pouit, *Dipl. Études sup. géologie, Bull. Soc. Etudes Scient. de l'Aude*, Carcassonne, 1952.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 329.

une zone extérieure ou moins large, d'un blanc laiteux, comme « cariée », dans laquelle on observe de nombreuses petites aiguilles cristallines perpendiculaires à la surface. C'est bien ce qu'a noté Ginsburg ([2]). Mais cet auteur et Nestéroff ([3]) pensent à un « encroûtement de tous ces grains par un dépôt calcaire ». Or, si cette couche externe des éléments de la roche n'a pas la même structure que le reste de l'élément, un examen attentif permet cependant de se rendre compte qu'elle est en continuité parfaite avec la partie interne; la variation de structure n'est pas brutale. D'ailleurs tous les doutes sont levés si l'on observe un grain cassé, possédant une cavité intérieure, isolée de l'extérieur, ou un Foraminifère cassé dont on voit les alvéoles. Ces cavités closes présentent le même phénomène : une zone superficielle « cariée » dont les aiguilles cristallines sont plus abondantes et mieux individualisées. Autrement dit, c'est la structure même des grains ou des spicules qui se modifie progressivement, de l'extérieur vers l'intérieur. C'est à leurs points de contact seulement qu'il y a soudure intime entre les éléments, les deux couches « cariées » adjacentes étant, à l'origine, le seul lieu où se déroule le processus de consolidation.

Mes observations sur les Huîtres ([4]), généralisées à d'autres groupes d'animaux à sécrétion calcaire, m'ont montré que toute production calcaire animale possède obligatoirement un substratum organique dans lequel le calcaire se trouve sous forme de microcristaux invisibles, même au grossissement de 30 000, du microscope électronique, mais décelables par les rayons X. Une coquille de Mollusque, un morceau de Corail, etc., la portion corallienne d'un atoll, ne sont pas de simples masses minérales de carbonate de chaux, mais des masses de matières organiques calcifiées (4 à 10 % de matière organique).

Ce complexe organo-calcaire subit une transformation lente et progressive qui tend vers la séparation totale des deux éléments. Au cours de cette modification, les microcristaux de calcaire (calcite et aragonite) se libèrent et des cristaux de plus en plus gros, de plus en plus débarrassés de matière organique se forment, donnant naissance, à la fin du processus, à la forme stable des macrocristaux rhomboédriques de calcite. Mais entre les stades ultimes, il y a de nombreux passages.

C'est ce remaniement qui donne lieu à la formation de la couronne « cariée » qui entoure les grains calcaires détritiques des sables. Cette couronne, soumise au bleu poirier acétique, montre un substratum organique; ce dernier existera tant que le remaniement n'aura pas atteint le stade de « macrocristaux de calcite », mais sa présence prouve précisément que cette couronne fait

---

([2]) *Journal of sedimentary petrology*, 23, n° 2, 1953, p. 85, *fig.* 5.
([3]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2547.
([4]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1486.

partie intégrante du grain de calcaire et non pas (Nestéroff, *loc. cit.*) qu'elle est un encroûtement sécrété par un microorganisme.

A leurs points de contact, le calcaire des deux parties, en évoluant vers les macrocristaux, par séparation progressive d'avec la matière organique, tend vers la formation d'une seule masse cristalline. C'est cela qui constitue véritablement la consolidation du sédiment calcaire. L'examen des lames minces, faites dans la roche de plage, s'interprète alors correctement. Dans une vieille lumachelle on trouve précisément le stade ultime de la fusion de deux éléments voisins en une seule masse cristalline.

A Hikueru (Tuamotu), un sable calcaire de plage contenant une proportion importante d'humus est en cours de consolidation. A Nhatrang les spicules de *Sinularia* se consolident dans un milieu riche en matière organique décomposée par les bactéries. Il semble bien que ce soit là le facteur fondamental de la consolidation. L'activité des bactéries en présence de matière organiques est complexe. Le milieu est acide, mais surtout réducteur (H^2S). J'ai obtenu une consolidation de spicules dans l'eau avec des acides organiques à sels calcaires insolubles. Je poursuis des recherches avec les agents réducteurs.

BIOCLIMATOLOGIE. — *Détermination des climats par la méthode des courbes ombrothermiques.* Note de M. **Henri Gaussen**, présentée par M. Philibert Guinier.

Ici même F. Bagnouls et moi-même (1) avons exposé la méthode des courbes ombrothermiques pour déterminer les périodes de sécheresse : on porte sur un graphique la courbe des moyennes mensuelles de températures exprimées en degrés centigrades et la courbe des moyennes mensuelles des précipitations exprimées en millimètres. L'échelle des degrés centigrades est double de celle des millimètres.

En première approximation, on peut utiliser ces courbes pour une division générale des climats.

Pour donner plus de généralité aux termes employés, j'ai utilisé des termes d'origine grecque en convenant que « *thère* » désigne la période des jours longs et « *chimène* » celle des jours courts. Cela permet de réunir hémisphère boréal et austral sans confusion de termes.

1. *Climats chauds et tempérés-chauds : thermiques* ou *mésothermiques.* — La courbe thermique est toujours au-dessus de 0° :

1° *Désertique : Érémique.* La courbe « ombrique » est toujours au-dessous de la thermique (Sahara);

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1075.

2° *Subdésertique : Hémiérémique.* Les deux courbes se coupent déterminant une période de sécheresse qui dure plus de huit mois (Alexandrie);

3° *Jours longs secs : Xérothérique.* La période sèche dure moins de huit mois;

a. méditerranéen : mésogéique (Marseille);

b. subméditerranéen : hémimésogéique (Toulouse);

4° *Deux périodes de sécheresse : Bixérique.* C'est un type tropical (Sassandra, Côte-d'Ivoire);

5° *Jours courts secs : Xérochiménique.* Ce climat peut se trouver à la limite des pays tempérés à jours longs humides mais c'est essentiellement le climat des moussons, avec des types variés et des contrastes parfois considérables entre la période de très fortes précipitations et la période sèche (Bombay);

6° *Climat chaud sans saison sèche : Thermaxérique.* Température du mois le plus froid supérieure à 20°. C'est le climat équatorial des basses altitudes (Colombo);

7° *Climat tempéré sans saison sèche : Mésaxérique.* Température du mois le plus froid, inférieure à 20°. Sa forme la plus connue est dite insubrienne (Milan).

2. *Climats froids et tempérés-froids : Psychriques* ou *mésopsychriques.* — La courbe thermique prend des valeurs négatives à certains moments de l'année :

1° *Désertique : Érémique.* Il reste très peu de neige au moment de la fonte et la courbe thermique positive n'est pas au total plus d'un mois au-dessus de l'ombrique (désert de Gobi);

2° *Subdésertique : Hémiérémique.* La courbe thermique positive reste au moins huit mois au-dessus de l'ombrique (Turkestan);

3° *Jours longs secs : Xérothérique.* La courbe thermique positive est moins de huit mois au-dessus de l'ombrique (Hautes montagnes de l'Atlas);

4° *Sans sécheresse : Axérique.* La courbe thermique est toujours au-dessous de l'ombrique. C'est le climat de l'Europe septentrionale (Stockholm).

3. *Climat glacial : Cryomérique.* — Toute l'année la courbe thermique est au-dessous de 0°. C'est le climat des très hautes montagnes équatoriales et tempérées.

La carte des climats ainsi conçue permettra de déterminer les climats « équivalents », ce qui est très important pour les agriculteurs et les forestiers quand ils veulent introduire des plantes exotiques.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les Boïdés fossiles de la sous-famille des Érycinés.* Note (*) de M. **Robert Hoffstetter**, présentée par M. Charles Jacob.

De petits Boïdés actuels, connus comme « Serpents javelots », en majorité subarénicoles, ont été groupés sous le nom d'*Erycinæ* (= *Erycina* Bonaparte 1831 = *Erycidæ* Bonaparte 1839; incl. *Charinidæ* Cope 1890). Cette sous-famille, que la plupart des auteurs modernes ont abandonnée, correspond à un ensemble naturel et mérite d'être revalidée. Les caractères crâniens s'accordent avec les Boïdés, et plus précisément avec les Boïnés; mais on y relève quelques traits différentiels, liés à une écologie particulière. Les vertèbres dorso-lombaires présentent le style boïforme, mais avec une neurépine basse et une carène hémale effacée. Les caudales ont subi des modifications fort curieuses, qui ont échappé à A. T. de Rochebrune; je les ai signalées en 1939 (¹) et M. S. Sood (²) les a observées indépendamment chez une forme indienne du groupe. Ces vertèbres, très courtes, ont perdu le zygosphène, mais elles portent de nombreuses expansions étagées, où l'on reconnaît avec peine les hémapophyses, pleurapophyses, zygapophyses, ptérapophyses et neurépine; leur encastrement — curieusement comparable à celui qu'on observe dans la région dorsolombaire de la Musaraigne *Scutisorex* — assure une consolidation de l'extrémité caudale, en liaison évidente avec le mode de vie fouisseur.

Les représentants actuels habitent deux aires séparées, situées au Nord de la limite actuelle atteinte par les autres Boïdés. L'une, qui s'étend de l'Afrique occidentale à l'Inde, est occupée par *Eryx*, dont on sépare parfois *Gongylophis*. L'autre, en Californie, héberge *Charina*, chez lequel je retrouve une semblable différenciation caudale; on en rapproche *Lichanura*, bien que celui-ci ne soit pas fouisseur; sa queue reste relativement longue et ses vertèbres caudales (observées en radiographie) sont simplement alourdies, sans atteindre la forte spécialisation des autres genres.

Des formes parentes ont occupé une grande partie de l'Amérique du Nord au Paléocène (*Helagras* Cope 1883), à l'Éocène (*Cheilophis* Gilmore 1938, et peut-être *Lithophis* Marsh 1871) et à l'Oligo-Miocène (*Calamagras* Cope 1873, *Ogmophis* Cope 1884). Ces formes, dont plusieurs sont encore classées comme *incertæ sedis* par C. W. Gilmore (³), ne sont connues que par leurs vertèbres dorsales, de sorte qu'on ignore le degré de spécialisation atteint par les caudales.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(¹) *Arch. Mus. Hist. Nat. Lyon*, 15, mém. 3, 1939, p. 36.

(²) *Proc. Indian Acad. Sc.*, 14 B, n° 4, 1941, p. 390-394.

(³) *Geol. Soc. Amer., Spec. Pap.*, n° 9, 1938, p. 1-96.

Le Tertiaire européen m'a fourni des pièces plus significatives, mais inédites, qui indiquent au moins trois genres distincts :

A. Les Phosphorites du Quercy contiennent des vertèbres caudales aussi complexes que celles des Érycinés modernes, mais qui s'en distinguent par leur forme basse et large, et surtout par la présence d'un tubercule latéral hémisphérique, indiquant l'existence remarquable de côtes libres dans la queue. Il semble que c'est au même groupe qu'appartiennent certaines des vertèbres dorsales et peut-être des fragments de peau momifiée, décrit par A. T. de Rochebrune (1880 et 1884) sous les noms de *Scytalophis*, *Palælaphis* et *Tachyophis*, et interprétés par cet auteur comme des Anilidés et des Colubridés.

B. Je connais de petits Serpents très voisins des *Eryx*, avec des vertèbres caudales presque identiques, dans le Stampien supérieur de Nassiet (Landes) et de Coderet (Allier), et dans l'Aquitanien de la Limagne; je les retrouve, mais rares, dans les fentes sidérolithiques du Mont Ceindre (Lyonnais); ces formes ont complètement disparu dans le Vindobonien de Sansan et de La Grive (ce qui tend à prouver qu'une partie du remplissage du Mont Ceindre est plus ancienne, peut-être burdigalienne).

C. Un rameau particulier de la même sous-famille est représenté dans le Vindobonien de Sansan (Gers) et de La Grive (Isère) par des Serpents minuscules, dont les vertèbres caudales, bien moins complexes que les précédentes, présentent néanmoins une dilatation très significative de la neurépine.

Les Érycinés sont donc individualisés depuis longtemps, et semblent avoir toujours occupé une position marginale dans l'aire d'extension des Boïdés. Leur spécialisation offre un intérêt particulier, car elle conduit à les interpréter comme un rameau dérivé des Boïdés communs, plutôt que comme un groupe primitivement fouisseur. Dans une certaine mesure, cette observation s'oppose aux hypothèses de certains spécialistes, qui voient dans la vie fouisseuse l'état ancestral des Serpents.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Résédacées. Développement de l'embryon chez le* Reseda glauca *L.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

Le cloisonnement vertical des octants supérieurs apparente étroitement le *R. glauca*, de la section *Glaucoreseda*, au *Myosurus minimus;* les *Reseda* étudiés dans d'autres sections, se rattachent au même archétype, mais en diffèrent par la direction toujours péricline des parois dans les octants supérieurs et moins de fixité dans l'origine de l'hypophyse.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

F. Hellwig [1] attribuait au genre *Reseda* 53 espèces sur les 66 qu'il dénombrait, en 1891, chez les Résédacées. Leur embryogénie nous est actuellement connue par les deux exemples du *Reseda Luteola* L. [2], unique représentant de la section *Luteola*, et du *Reseda lutea* L. [3], qui appartient à la section *Resedastrum*, riche à elle seule de 41 espèces; elle serait extrêmement homogène, mais nos connaissances portent uniquement sur des individus tricarpellés. Dans les deux autres sections, le gynécée comprend, non plus trois, mais quatre carpelles. Peut-être leurs représentants présentent-ils un développement embryonnaire différent de celui qui caractérise les autres subdivisions du genre.

Le *R. glauca* L., de la section *Glaucoreseda*, est caractérisé par une tétrade en A_2 (*fig.* 2 et 3). Il se rattache, comme les autres *Reseda*, à l'archétype du *Myosurus minimus* [4], représentant, dans le premier groupe embryogénique, du mégarchétype IV. Les octants supérieurs sont à l'origine de la partie cotylée *s. lato*, les octants inférieurs donnent naissance à l'axe hypocotylé (*fig.* 5). La cellule intermédiaire *m* de la tétrade est une cellule hypophysaire qui se segmente transversalement, comme chez les *Œnothera*, par une cloison en forme de verre de montre s'appuyant sur les parois latérales du dermatogène de l'axe hypocotylé (*fig.* 7 et 9).

De cette étude, on retiendra quelques points tout particulièrement importants. Au niveau des octants supérieurs, les premières cloisons sont anticlines, comme chez le *Myosurus minimus*, alors qu'elles sont périclines chez le *R. Luteola* et le *R. lutea*. Dans l'embryon adulte, au niveau du point végétatif de la tige (*fig.* 16), les assises corticales sont encore au nombre de deux; ainsi, proviennent-elles uniquement des deux assises différenciées déjà dans la partie cotylée des proembryons (*fig.* 11), à partir d'initiales circumaxiales, *iec'* (*fig.* 9). La différenciation de l'hypophyse, chez les Résédacées, est remarquable par sa précocité : le premier cloisonnement de la cellule hypophysaire sépare d'emblée les deux étages correspondant aux initiales de l'écorce et au primordium de la coiffe; la cellule hypophysaire provient directement de la cellule intermédiaire *m* de la tétrade chez le *R. glauca*, parfois de sa cellule-fille supérieure *d* chez les autres *Reseda*. Ces initiales, que C. Flahault [5], en 1878, à propos du *Reseda odorata* L., rapportait au type des Crucifères, se divisent verticalement (*fig.* 11, 13 et 15) et donnent naissance à un méristème terminal qui

(1) Engler et Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 3, n° 2, 1891, p. 237.
(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 910.
(3) A. Lebègue, *Ann. des Sc. nat. Bot.*, 2e série, 13, 1952, p. 70.
(4) R. Souèges, *Embryogénie et Classification* (3e fasc., *Partie spéciale* : première période du système, Paris, 1948).
(5) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 6, 1878, p. 120.

contribue *avec le périblème*, à la formation de l'écorce de la racine. Chez le *R. glauca*, les diverses figures se prêtent particulièrement à cette démonstration. Récemment un auteur [6] a mis en doute le caractère général du

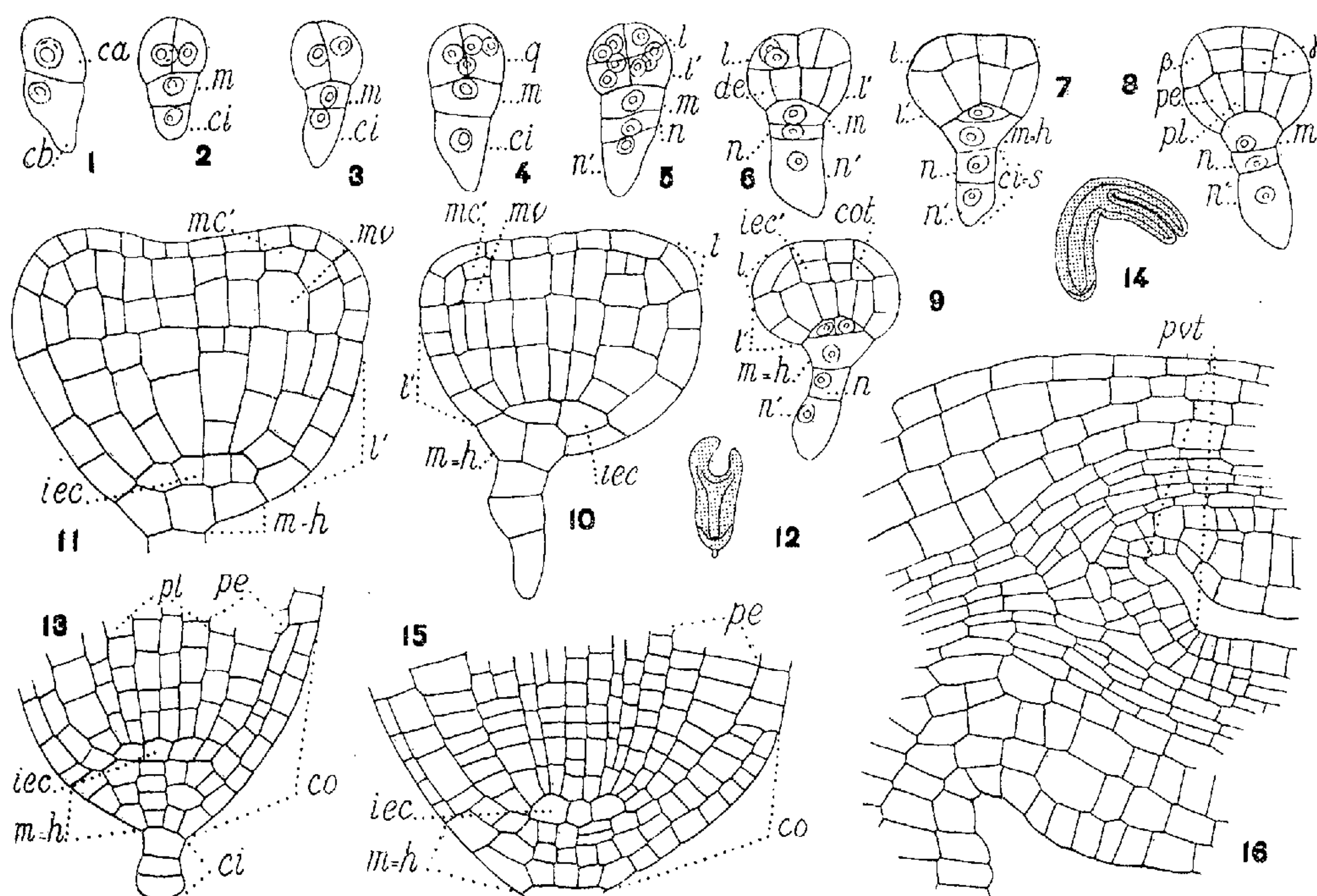


Fig. 1 à 16. — Embryogénie du *Reseda glauca* L. — *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule-fille supérieure de *cb* ou hypophyse, *h*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb* ou suspenseur, *s*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *sensu lato*; *l'*, octants inférieurs ou partie hypocotylée; β, cellule-fille extérieure de l'octant supérieur; γ, cellule petite-fille de l'octant supérieur; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *cot*, cellule-mère du cotylédon; *mv* et *mc'*, méristème vasculaire et cortical du cotylédon; *iec* et *iec'*, initiales de l'écorce de la racine et de la tige; *pvt*, point végétatif de la tige. En 12 et 14, aspect général des embryons d'où sont tirés les détails des figures 13, 15 et 16. G = 440; 40 pour la figure 12; 32 pour la figure 14.

rôle des initiales, ignorant qu'elles peuvent demeurer longtemps en sommeil et entrer en fonction seulement après qu'un certain nombre d'éléments se sont constitués aux dépens des cellules-mères du périblème.

BIOMÉTRIE VÉGÉTALE. — *Variabilité comparée de la longueur des coléoptiles et des racines dans une population de blé*. Note de M. **Jacques Ricard**, présentée par M. Roger Heim.

Le coléoptile possède une longueur plus variable que les racines au début de la croissance. Cette différence de variabilité est en rapport avec une différence de sensibilité de ces organes aux agents toxiques

(6) A. Favard, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 78.

A la suite de recherches biométriques portant sur certains aspects de la croissance du blé (Ricard, 1953) [1], nous avons été amenés à étudier les variabilités des racines et du coléoptile d'une population de blé sélectionné (variété Vilmorin 23) à intervalle de temps de germination court.

Les plantules, germant en étuve, à 20° C, sont, suivant les expériences, cultivées dans des boîtes de Petri sur papier filtre humide, ou dans des tubes de verre étranglés à 2 cm de leur extrémité (technique de Lavollay).

La variabilité d'une population d'organes [2] peut être mesurée à partir du rapport de l'écart-type à la moyenne par la relation :

$$V = 100 \frac{\sigma}{x}$$

définissant le coefficient de variation dont la distribution d'échantillonnage est sensiblement normale dans le cas d'échantillons d'effectif élevé [1].

La comparaison des variabilités de deux populations peut donc être faite en utilisant la classique méthode de l'erreur standard. On sait que, durant les premiers jours de la croissance, apparaissent une première racine X_2 puis simultanément deux autres racines X_3 et X_4.

Les variabilités de ces trois populations de racines définies par leur coefficient de variation peuvent être considérées comme égales au début de la croissance des plantules; en effet, par exemple, 60 h après la mise en contact des graines et de l'eau, les coefficients de variation :

$$V_2 = 21,1\,\%, \qquad V_3 = 21\,\%, \qquad V_4 = 21,7\,\%$$

ne sont pas significativement différents ainsi que peut le montrer la détermination de leur intervalle de sécurité.

Par contre, la variabilité du coléoptile X_1 est nettement moins élevée que celle des racines; on a en effet :

$$V_1' = 13,25\,\%.$$

La différence de variabilité des coléoptiles et des racines est à rapprocher des résultats obtenus par Ollivier (1947) sur les plantules de blé.

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1816.

(2) Nous n'avons pas cru devoir utiliser ici le coefficient de Gini :

$$\Delta_1 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} |x-y|\, dF(x)\, dF(y)$$

pour la mesure de la variabilité, du fait de sa parenté étroite avec l'écart-type.

On sait, en effet, qu'on peut démontrer que

$$E^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} (x-y)^2\, dF(x)\, dF(y) = 2\sigma^2.$$

(3) La population sur laquelle nous avons expérimenté était constituée par 621 individus.

Cet auteur a en effet montré que la racine est l'organe le plus sensible de la plantule aux agents externes physiques ou chimiques agissant comme toxiques.

On peut concevoir l'existence d'une liaison entre la sensibilité aux toxiques et la variabilité d'un organe jeune en voie de croissance.

La variabilité peut, en effet, être considérée, dans une certaine mesure, comme résultant d'une grande sensibilité à des différences quantitatives ou qualitatives des réserves et des biocatalyseurs emmagasinés dans les graines ainsi que des phénomènes métaboliques dont celles-ci sont le siège lors de la germination.

Un organe très variable, donc très sensible aux caractères et aux phénomènes physico-chimiques qui régissent sa croissance et son développement, sera donc, en général, sensible aux conditions du milieu extérieur qui peuvent influer sur le métabolisme régissant la croissance de ces organes.

Cette différence de sensibilité et de variabilité peut être exprimée en termes de gradient. La plantule de blé est caractérisée par un gradient anatomique de résistance aux toxiques (Ollivier, 1947), cette gradation peut être définie sur un seul individu, c'est une « gradation individuelle ». A celle-ci est associé un gradient de variabilité, défini non plus sur un individu mais sur une population, c'est une « gradation statistique ».

BOTANIQUE. — *La dissociation sur les tubercules de Pomme de terre.* Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Roger Heim.

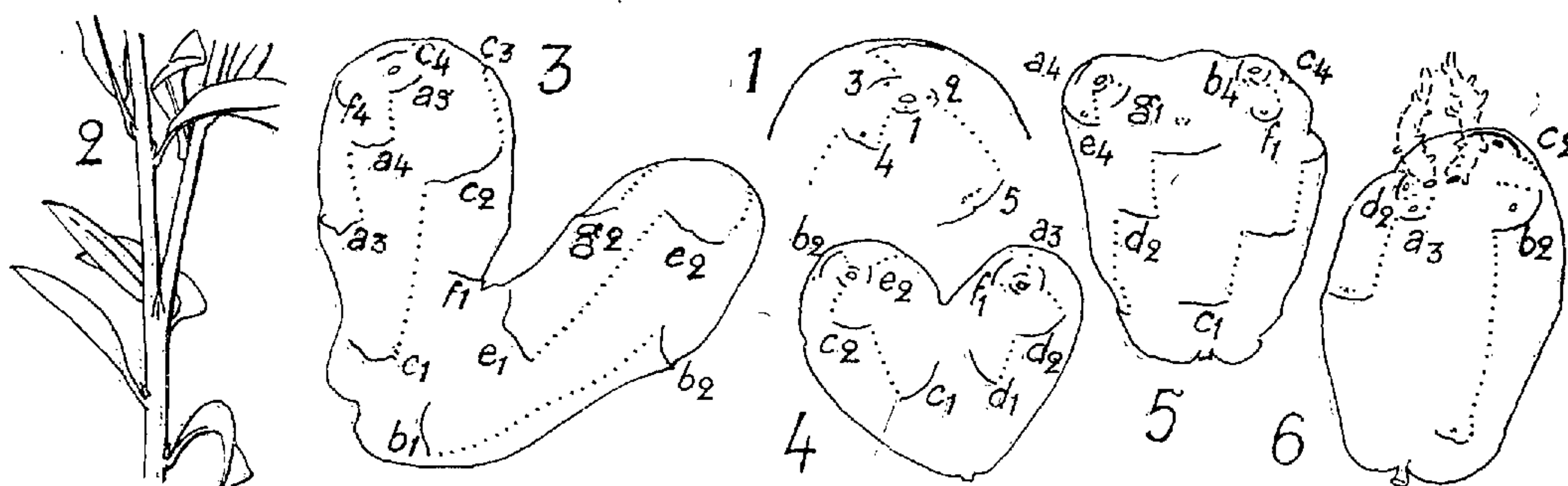
Les tubercules du *Solanum tuberosum* peuvent présenter des phénomènes de dissociation, exactement comparables à ceux des tiges ligneuses; les dissociations sont consécutives à une augmentation du nombre des hélices foliaires.

Parmi les faits qui ont imposé la notion d'hélices foliaires et montré la généralité absolue de son application aux plantes supérieures, les plus frappants se rapportent aux végétaux dont tiges et feuilles sont apparemment anormales.

C'est ainsi que les tiges tubercules de la Pomme de terre comportent dans la plupart des variétés les 3 mêmes hélices foliaires que les tiges aériennes et que les caractères de fonctionnement des points végétatifs des tiges souterraines tout au moins, imposent la présence de 3 hélices foliaires.

Il est très aisé de vérifier, sur un *tubercule régulier*, par le tracé des 3 hélices, les lois de contiguïté entre les feuilles d'une même hélice foliaire. Au voisinage de l'apex du tubercule (*fig.* 1), 3 feuilles successivement apparues (3, 2 et 1) forment un triangle un peu irrégulier. La feuille immédiatement antérieure (4) est en contiguïté par l'un des bords de son segment

foliaire avec le bord opposé de 1. Les 2 feuilles considérées appartiennent à une même hélice qui est dextre. On repèrera sans peine de proche en proche les autres feuilles qui constituent cette hélice jusqu'à atteindre l'ombilic du tubercule. Les feuilles restantes se distribuent de même sur 2 hélices dextres comportant le même nombre de feuilles à une unité près. Les hélices sont senestres sur d'autres tubercules.



1, Sommet d'un tubercule de Pomme de terre montrant, autour de l'emplacement du germe terminal, les plus jeunes feuilles des 3 hélices foliaires; 2, Dissociation d'une tige de Troène à 4 hélices foliaires; 3, Tubercule dissocié dont les hélices foliaires sont de même sens sur les 2 branches; 4, Tubercule avec un rameau dextre et un rameau senestre; 5, Tubercule à 2 sommets écartés entourés de feuilles; 6, Tubercule à 4 hélices foliaires et 2 germes terminaux rapprochés. × 0,3.

Sur des tubercules parfaitement réguliers, cette disposition pourrait être interprétée comme une spirale génératrice [1] et les angles de divergence pourraient être à peu près vérifiés, mais nombre des tubercules *normaux* sont beaucoup trop *irréguliers* pour que la phyllotaxie classique puisse y trouver l'application de ses règles.

Ce sont principalement les *anomalies* qui, impossibles à expliquer suivant la spirale génératrice et la divergence, ont apporté leur confirmation à la théorie des hélices foliaires multiples. L'augmentation du nombre des hélices foliaires entraîne sur des tiges relativement grêles et allongées, comme celle du Troène [2] des *dissociations* et des *fasciations*. Il était intéressant de rechercher si de tels phénomènes sont possibles sur les tiges tubercules de la Pomme de terre.

La dissociation est rencontrée avec une fréquence différente suivant les variétés — plus fréquente chez celles à tubercules allongés. Elle a été figurée de longue date par ceux qui ont étudié la morphologie des tubercules. Un exemple est fourni par le Mémoire classique de Turpin [2]

---

(1) Nombreux ouvrages classiques, en particulier Régnier et Chadefaud, *Histoire naturelle* II, Paris, 1935.

(2) *Mém. Muséum Hist. Nat.*, 19, 1830, pl. 1.

sans que rien dans le texte attire l'attention sur la singularité du tubercule figuré. La dissociation est signalée par O. Penzig ([3]).

Un tubercule dissocié (3) présente une région basale sensiblement normale et, séparés par une bifurcation en Y, deux sommets qui tantôt ont pris un égal développement et tantôt sont franchement décalés dans leur croissance. Parfois aussi (5) la dissociation se produit sans que le sommet du tubercule soit divisé en deux parties; mais deux apex entourés chacun de feuilles jeunes sont visibles sur les deux bords d'un méplat qui donne au tubercule une extrémité distale élargie. Parfois enfin (6) un tubercule de forme normale peut porter à son sommet l'un près de l'autre deux bourgeons qui, se développant en germes égaux, manifestent que la dissociation s'est réalisée sur la fin de la croissance du tubercule.

L'étude des hélices foliaires sur ces divers tubercules confirme la dissociation consécutive à une anomalie du nombre des hélices foliaires. Tandis que ce nombre peut s'abaisser à 2, qui est même normal pour certaines variétés (Belle de Fontenay), il ne s'élève jamais à 4 sans réalisation d'une forme plus ou moins accentuée de la dissociation. Sur les tubercules bifurqués, la région de l'ombilic montre non pas 3, mais 4 feuilles qui sont le départ d'hélices foliaires indépendantes. Sur les tubercules à germes terminaux doubles (6), 4 hélices foliaires sont reconnaissables au sommet du tubercule où 4 feuilles à peu près symétriquement disposées entourent le groupe des 2 germes terminaux.

Ainsi même sur les tiges tubercules de la Pomme de terre, la dissociation se rencontre, conforme dans ses manifestations aux faits reconnus à propos des tiges grêles ligneuses ou herbacées. Traduite sans difficultés pour chaque tubercule réel en un schéma fondé sur les hélices foliaires, elle vient confirmer la valeur de cette interprétation sans le recours à laquelle, dans les théories classiques en particulier, ces tubercules anormaux sont des monstres ininterprétables.

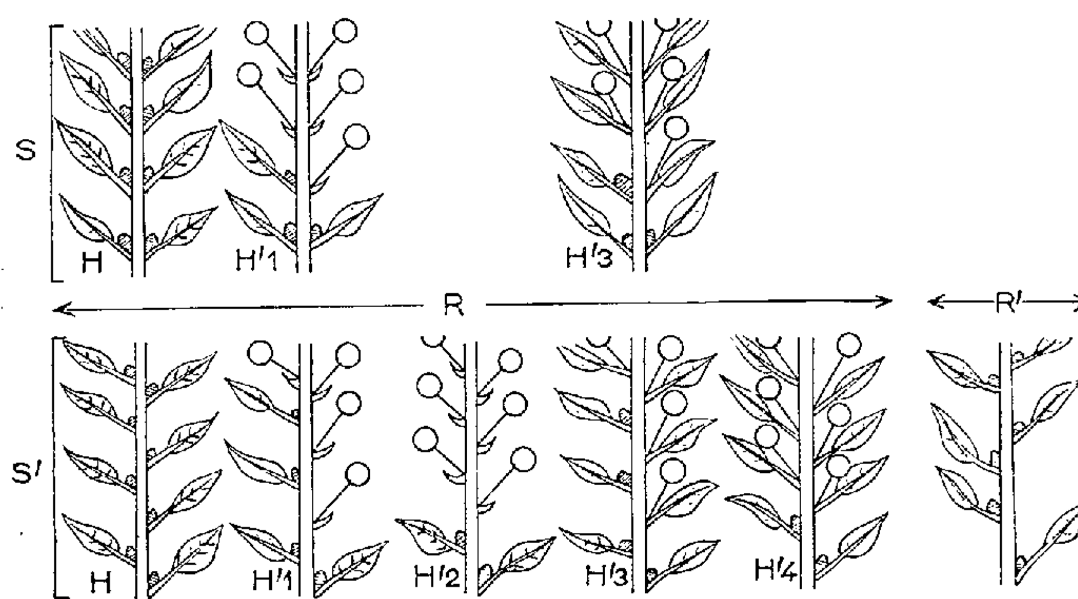
BOTANIQUE. — *Essai de classification des principaux types de corrélations fonctionnelles entre les centres générateurs foliaires, dans la tige des Spermaphytes.* Note de MM. **Jean-Edme Loiseau, Robert Deschatres** et **François Bugnon**, présentée par M. Roger Heim.

La notion de centres générateurs de feuilles permet d'interpréter facilement de nombreuses particularités des axes végétatifs et florifères. La classification dynamique proposée exprime les relations qui peuvent unir, dans leur fonctionnement, les différents centres générateurs d'un même apex.

([3]) *Pflanzenteratologie*, 2, Gênes, 1894.

Les corrélations fonctionnelles entre les centres générateurs de feuilles [1] appartenant à un même apex de tige, chez les Spermaphytes, semblent assez complexes et variables avec les espèces considérées pour qu'on puisse tenter de les rapporter à quelques types définis. Nous proposons pour cela la classification suivante, dans laquelle nous intégrons les diverses possibilités déjà connues dans trois cadres distincts. (Parmi les termes utilisés, plusieurs ont déjà été employés dans divers travaux relatifs aux hélices foliaires.)

1° *Fonctionnement synchrone ou asynchrone.* — Les centres générateurs de feuilles fonctionnent synchroniquement lorsque les initiums et primordiums auxquels ils donnent naissance apparaissent simultanément (phyllotaxie opposée ou verticillée, *fig.* S); ils sont asynchrones dans le cas contraire (phyllotaxie alterne, *fig.* S'). Un cas particulier, le synchronisme partiel, se réalise, chez une tige à plus de deux hélices foliaires, quand une partie seulement des centres générateurs fonctionnent synchroniquement.



2° *Fonctionnement rythmique ou arythmique.* — Rythmique quand la production d'une pièce est accompagnée ou suivie régulièrement par celle d'une pièce sur les autres séries (*fig.* R); sinon, le fonctionnement est arythmique, ce qui est d'ailleurs fréquent (*fig.* R').

3° *Fonctionnement harmonique ou dysharmonique.* — Harmonique quand les centres générateurs donnent naissance à des pièces semblables (isophyllie et isocladie) ou variant plus ou moins progressivement de la même façon (hétérophyllie et hétérocladie) (*fig.* H); la possibilité inverse, ou fonctionnement dysharmonique, groupe des particularités variables (*fig.* H') :

a. Dysharmonie complète ou incomplète : Complète quand il y a à la fois anisophyllie et anisocladie (*fig.* H' 1); incomplète quand ces deux

(1) L. Plantefol, *Rev. gén. Bot.*, 54, 1947, p. 49.

caractères ne sont pas réunis (*fig.* H′ 3); on notera toutefois qu'une anisocladie seule peut n'être marquée au début que potentiellement, ne devenant apparente qu'au niveau de feuilles un peu plus âgées et non pas dès le stade primordium (exemple : *Periploca herbacea* L.).

b. Dysharmonie avec ou sans intrication : Avec intrication lorsqu'un centre forme un type d'organe alors que les autres centres forment encore ou même continueront à former des pièces d'un autre type (*fig.* H′ 1 et H′ 3); le fonctionnement dysharmonique sans intrication pourra être défini comme la limite de la possibilité précédente quand la production des pièces tend à devenir harmonique, dans le cas d'une phyllotaxie alterne; les centres générateurs subissent alors *presque* simultanément la transformation : c'est le passage de l'anisophyllie (et anisocladie) à l'hétérophyllie (et hétérocladie) (*fig.* H′ 2 et H′ 4).

De l'association de ces trois groupes de possibilités, il résulte que les corrélations fonctionnelles entre centres générateurs peuvent répondre à un certain nombre de types différents, dont voici quelques exemples : chez *Lamium album* L., où la phyllotaxie est opposée, feuilles et bourgeons sont semblables au niveau de chaque paire foliaire; le fonctionnement des centres est alors synchrone, rythmique et harmonique (SRH). Chez *Achyranthes argentea* Lam., il arrive que l'une des deux pièces de la dernière paire de feuilles végétatives situées sous l'inflorescence soit remplacée par une petite bractée fertile (fonctionnement synchrone, rythmique, dysharmonique complet avec intrication : SRH′ 1). Dans l'inflorescence de *Verbena officinalis* L., on peut observer, assez rarement d'ailleurs, un cas comparable au précédent, mais sans anisophyllie (fonctionnement synchrone, rythmique, dysharmonique incomplet avec intrication : SRH′ 3, la figure ne tient pas compte de l'hétérophyllie). Chez *Sisymbrium officinale* Scop., le fonctionnement des centres générateurs est presque toujours asynchrone, arythmique et dysharmonique complet avec intrication, lors du passage de la partie végétative à l'inflorescence (S′ R′ H′ 1) ([2]), etc.

La complexité réelle des faits à classer a plusieurs causes : en particulier, chacun des trois groupes de possibilités peut varier, plus ou moins indépendamment des deux autres, sur la hauteur de la tige feuillée; c'est ainsi que le fonctionnement synchrone peut laisser la place à un fonctionnement asynchrone ou inversement, sans que le rythme soit perturbé. En outre, les trois caractères peuvent être soumis à une réapparition périodique : par exemple une dysharmonie se retrouve souvent dans les zones de passage entre écailles stériles et écailles axillantes de rameau court, dans une pousse multinodale de Pin maritime. On voit ainsi que des particularités nombreuses s'interprètent facilement avec la notion

([2]) F. BUGNON, R. DESCHATRES et J.-E. LOISEAU, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 1954 (à paraître).

de centres générateurs de feuilles, dans le cadre de la théorie des hélices foliaires multiples de L. Plantefol ([3]). L'utilité de l'emploi de termes précis sera montrée dans un prochain travail consacré à la description de quelques cas particuliers.

BOTANIQUE. — *Sur le point végétatif de l'*Aquilegia vulgaris *L.* Note de Mlle **Jacqueline Rougier**, présentée par M. Roger Heim.

Le point végétatif de l'*Aquilegia vulgaris* est très petit. Même lorsque, quelque temps après la germination, sa zonation s'organise et que la présence d'un anneau initial témoigne de son caractère adulte, les feuilles se forment très près de l'apex.

Dans l'embryogénie indéfinie des Végétaux supérieurs, le point végétatif apparaît comme l'élément permanent. Si de nombreux travaux récents ont envisagé la transformation des points végétatifs en points floraux, ce n'est que dans un nombre limité de cas que l'on est informé du fonctionnement du point végétatif en dehors de sa période de grande activité et que l'on connaît le détail de l'ontogénie de ce point végétatif chez une espèce donnée.

Le choix de l'Ancolie est légitimé par la biologie de cette plante. D'une petite graine albuminée, contenant un embryon de 200 μ de long environ, se dégage une jeune plante dont la croissance va d'abord constituer une rosette de feuilles de plus en plus grandes et édifier une souche qui s'épaissit. Après un repos hivernal, le point végétatif reprend son activité et, devenant bientôt floral, il donne, en se transformant, la fleur terminale de la première inflorescence de la plante : celle-ci est donc bisannuelle par le point végétatif provenant de son embryon, mais elle est vivace par sa souche ; à l'aisselle des feuilles de la jeune plante se sont formés des bourgeons axillaires qui, pendant que la souche grossit, ont même sort que le point végétatif primitif.

Dans la très jeune plante qui se dégage de la graine, le tube formé par la base des cotylédons soudés (A_0 et B_0), protège un apex en dôme surbaissé dont le sommet est foliaire (A_1) tandis que la base cache sur son bord le point végétatif. L'image devient bien compréhensible un peu plus tard lorsque la croissance de A_1 fait s'individualiser partiellement A_1 et le point végétatif, tant sur coupes longitudinales que sur coupes transversales.

Le fonctionnement de l'apex peut être exactement étudié lors de la formation de la feuille B_1, diamétralement opposée à A_1, en décussation avec les cotylédons. On peut distinguer quatre stades : le point végétatif est à peine déformé par le jeune primordium B_1 (*fig.* 1) ; la croissance rapide du primordium élève une pointe qui rejette sur le côté le petit point végétatif (*fig.* 2) ; tandis que commence la parenchymatisation dorsale et la diffé-

([3]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 1947, p. 3.

renciation d'un cordon de procambium transformant B_1 en ébauche, la délimitation entre feuille et point végétatif commence à s'annoncer (*fig.* 3); le point végétatif, séparé de B_1 constitue un dôme régulier d'un diamètre inférieur à 40 μ sur lequel ne se montre encore aucun indice de la feuille A_2 (*fig.* 4). Au cours de ces diverses phases, le point végétatif a oscillé par rapport à l'axe de la jeune plante, repérable par la file médullaire axiale : les angles formés sont pour les quatre temps successifs : 10, 50, 20 et 0°. Simultanément la feuille en croissance s'est éloignée de l'axe.

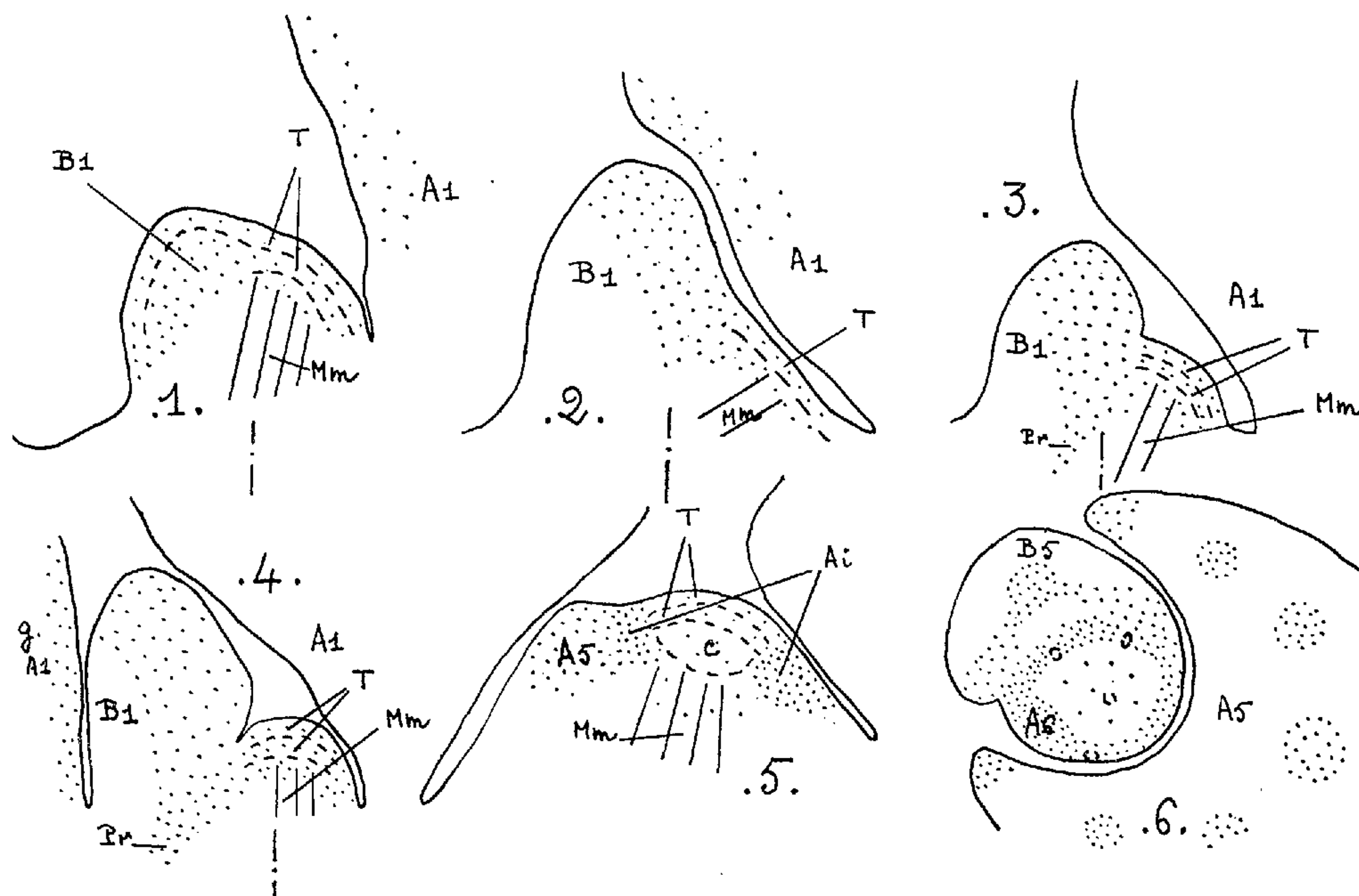


Fig. 1 à 4. — Schémas représentant les 4 stades de la formation de B_1 ; en traits pleins les alignements du méristème médullaire indiquant l'axe de l'apex, le trait-point donne l'axe de la plante.
Fig. 5. — Coupe longitudinale d'un stade adulte montrant le corpus (C) et l'anneau initial (Ai).
Fig. 6. — Coupe transversale d'un stade adulte : B_5, jeune ébauche; A_6, primordium.

Si l'on suit jusqu'à la fin de l'année le fonctionnement du point végétatif, on constate que toujours l'initium nouveau se forme très près du sommet. Pourtant les dimensions du point végétatif s'accroissent, passant à peu près de 40 à 90 μ. En même temps, la différenciation s'accentue : jusqu'à la formation de B_1, seules les deux assises tunicales sont localement organogènes et chromophiles et contribuent à l'édification des feuilles, il n'y a pas de corpus (*fig.* 4). Après A_2, on distingue la masse d'un corpus qui va croissant en même temps que se différencie un anneau initial (*fig.* 5). L'initiation foliaire est d'ailleurs progressivement plus rapide, car on peut voir simultanément autour de l'apex, avant la fin de sa croissance, un primordium et une jeune ébauche (*fig.* 6); en même temps, s'établit la phyllotaxie de la plante adulte.

Si l'on compare les points végétatifs de plantes d'Ancolie issues de graines et les points végétatifs développés à partir de bourgeons axillaires de la souche, on trouve les mêmes caractères : taille très petite et constante pendant une première phase, puis doublement approximatif du diamètre, initiation foliaire dans une zone très proche de l'apex.

Cet exemple montre la variation des caractères dimensionnels et structuraux au cours de la première partie du fonctionnement d'un point végétatif destiné à devenir floral pendant une seconde année et l'organisation de l'anneau initial dont la réalisation marque la phase active du développement.

BOTANIQUE. — *Sur la phyllotaxie du* Linum usitatissimum *L.*

Note de M. **Philippe Levacher**, présentée par M. Roger Heim.

La phyllotaxie du *Linum usitatissimum* ne peut, dans un grand nombre de cas, être interprétée suivant les lois de la spirale génératrice et de la divergence. Elle est toujours interprétable en hélices foliaires multiples; il y a normalement, à la germination, 2 hélices foliaires puis, pendant la majeure partie du développement, 3 hélices foliaires.

La phyllotaxie du *Linum usitatissimum* L. a déjà fait l'objet de plusieurs travaux.

Les uns sont dans la lignée de l'école classique : à la suite de l'étude déjà ancienne de K. Esau (1) sur le *Linum perenne*, son élève G. Girolami (2) à une date très récente entreprenait d'analyser la disposition des feuilles chez le *Linum usitatissimum* par les mêmes méthodes de la spirale génératrice et de la divergence. Les autres viennent appuyer la théorie des hélices foliaires multiples de L. Plantefol (3). A. Carton (4), avant une étude détaillée et concluante de quelques autres espèces de *Linum*, où les tiges présentent 3 ou 5 hélices foliaires, montre que, sur des tiges grêles de *L. usitatissimum*, le minimum possible serait 2 hélices foliaires. L. Plantefol (5) a conclu de l'étude d'anomalies provoquées par l'acide 2,4-dichlorophénoxiacétique à « l'existence normale de 3 hélices foliaires sur la tige adulte du *L. usitatissimum* ».

Aucun travail d'ensemble n'avait été entrepris jusqu'à ce jour, utilisant un matériel assez ample pour préciser les variations naturelles et expérimentales de la phyllotaxie chez cette espèce; il était, par suite, impossible de déterminer la solution phyllotaxique applicable à toutes les tiges de

(1) *Amer. J. Bot.*, 29, 1942, p. 738-747; 30, 1943, p. 248-255.

(2) *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 618-625.

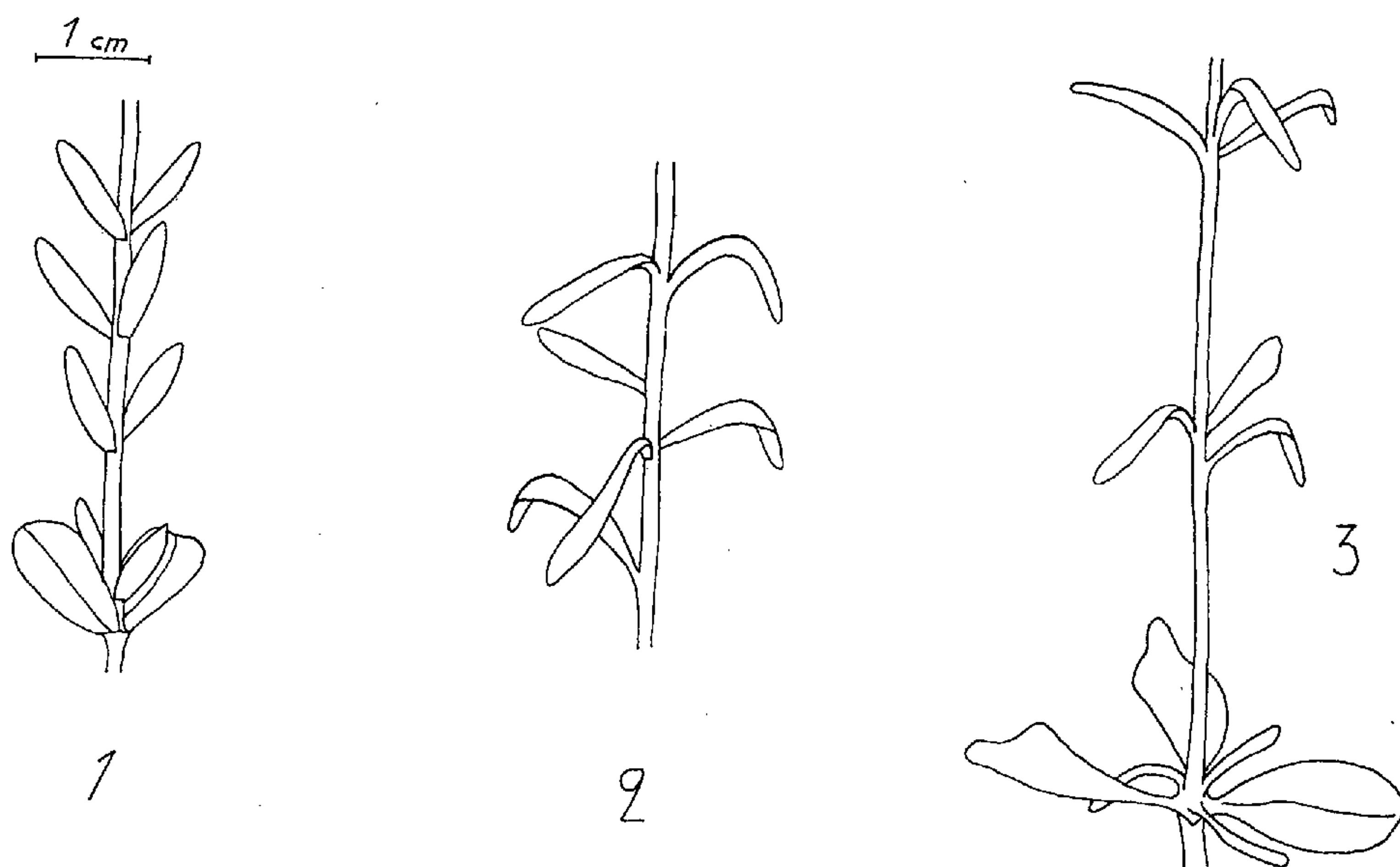
(3) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 7, 1946, p. 153; 8, 1947, p. 1.

(4) *Rev. Gén. Bot.*, 55, 1948, p. 137-168.

(5) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1242.

L. usitatissimum, qu'elles soient « idéalement parfaites » ou plus ou moins déformées par les conditions offertes à la croissance.

A. 1. Il y a des cas fréquents où il est possible de tracer une spirale génératrice, mais la régularité de celle-ci est souvent très imparfaite : après les 2 cotylédons, il y a des feuilles opposées (*fig.* 1) et plus tard des feuilles réparties parfois assez irrégulièrement, mais de façon telle que sur une certaine longueur les irrégularités se répètent, à peu près identiquement, tous les 3 entre-nœuds (*fig.* 2).



Linum usitatissimum L. : 1, base d'une tige montrant les 2 cotylédons et les feuilles opposées qui leur font suite (2 hélices foliaires); 2, répartition assez irrégulière des feuilles sur une tige dans la région à phyllotaxie spiralée : la disposition se répète, à peu près identique, périodiquement tous les 3 entre-nœuds (3 hélices foliaires); 3, base d'une tige anormalement tricotylée; aux 3 cotylédons font suite des feuilles verticillées par 3 (3 hélices foliaires).

Cette variation est d'une part contraire aux règles classiques, qui doivent imposer pour chaque espèce une phyllotaxie fixe, d'autre part préjudiciable au tracé de la spirale génératrice, dont la continuité théorique est remplacée par des zigzags.

2. Il y a des cas où il est impossible de tracer une spirale génératrice, à moins d'accepter que le tracé présente des métatopies longitudinales, c'est-à-dire d'admettre qu'une feuille plus jeune soit placée sur une tige adulte, rigoureusement droite pourtant, plus bas que des feuilles plus anciennes.

B. 1. L'interprétation en hélices foliaires s'accommode des feuilles opposées décussées suivant les cotylédons : cette disposition implique la présence de 2 hélices foliaires à la base de la tige.

2. La répartition irrégulière des feuilles qui se répète périodiquement tous les 3 entre-nœuds s'interprète aisément par la présence, au niveau étudié, de 3 hélices foliaires.

3. C'est souvent sur la même tige que se succèdent ces deux formes. Le passage de l'une à l'autre impose que le nombre des hélices foliaires soit augmenté d'une unité. Les faits sont alors conformes à ceux qui ont été étudiés chez diverses autres plantes, en particulier par A. Carton chez le *Linum grandiflorum* et le *L. perenne*.

4. La réalité de l'augmentation du nombre des hélices est attestée parfois par la présence d'une feuille double, plus ou moins parfaitement dédoublée, au point où sur la tige se produit le passage de 2 à 3 hélices foliaires.

5. Enfin la tricotylie (*fig.* 3), parfois réalisée chez le Lin, apporte une confirmation très suggestive. Les plantes tricotylées ont tout de suite les 3 hélices foliaires qui sont normales plus tardivement. Un verticille de 3 feuilles fait suite aux 3 cotylédons et le mode verticillé par 3 ou au moins des groupes de 3 feuilles peuvent être conservés un certain temps. Puis on passe à la phyllotaxie spiralée, et la disposition réalisée est absolument identique à celle que l'on trouve dans la même région de la tige sur une plante normale.

Ainsi les anomalies naturelles réalisées dans la phyllotaxie du *L. usitatissimum*, toutes expliquées aisément, apportent une confirmation à la théorie des hélices foliaires multiples et font conclure à l'existence normalement de 2, puis de 3 hélices foliaires chez le *L. usitatissimum*.

BOTANIQUE. — *Quelques considérations évolutives à la suite des modifications par l'auxine des trachéides d'*Araucaria excelsa. Note de M. **François Nysterakis** et Mlle **Simonne Quintin**, présentée par M. Roger Heim.

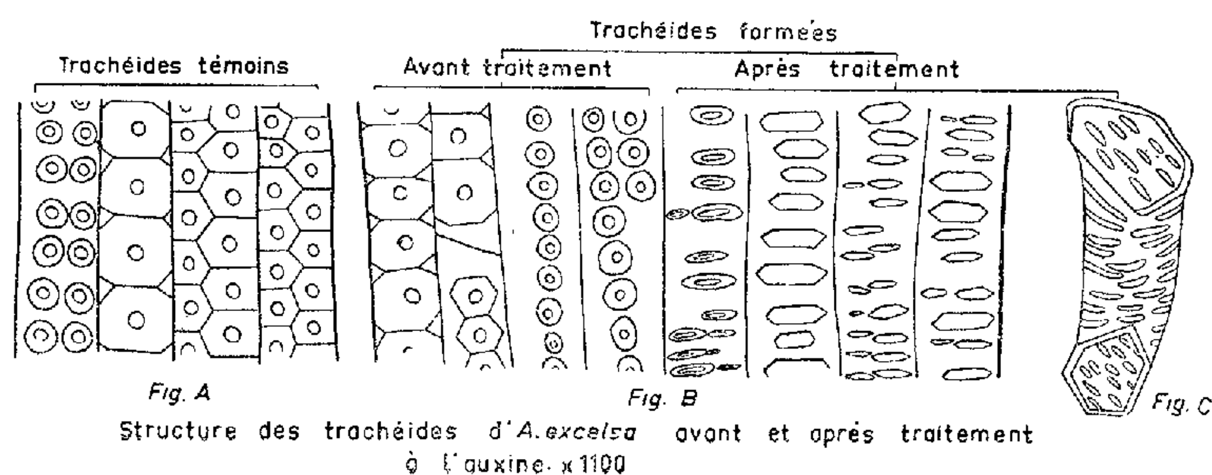
Le traitement des tiges d'*Araucaria excelsa* par l'auxine provoque l'apparition de trachéides *courtes* et *scalariformes*. Ce fait suggère des possibilités anciennes et futures de la cellule et constitue une preuve expérimentale en faveur de la théorie cyclique de l'Évolution.

Boureau [1], en traitant des plantules d'*Araucaria imbricata* par l'auxine, établit des relations intéressantes entre les structures provoquées et celles de certaines plantes fossiles. En suivant le processus d'une fasciation provoquée par l'acide 2.4 dichlorophénoxyacétique, l'un de nous [2] insista sur la nécessité de l'utilisation des auxines dans l'espoir de dégager quelques données utiles aux spécialistes de l'Évolution.

---

(1) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 614.
(2) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 234.

La série des Araucarias étant une de celles dont l'évolution est la mieux connue, nous avons traité des rameaux, à structure secondaire et d'âges différents, de plantes de quatre ans d'*A. excelsa* par 3.10^{-3} à 6.10^{-2} d'acide indol-β-acétique dans la lanoline. Les comparaisons sont établies avec des régions analogues de tiges non traitées. Nous n'insisterons ici que sur deux réactions. Seules, les trachéides formées après le traitement deviennent scalariformes, soit par étirement et soudure de deux ou plusieurs ponctuations, soit par étirement complet d'une seule ponctuation (*fig.* A et B). En outre, les trachéides des tiges non traitées ou qui se sont formées avant le traitement mesurent 10 à 15 mm. La longueur des autres (résultant du fonctionnement de l'assise génératrice pré-existante) oscille entre 3



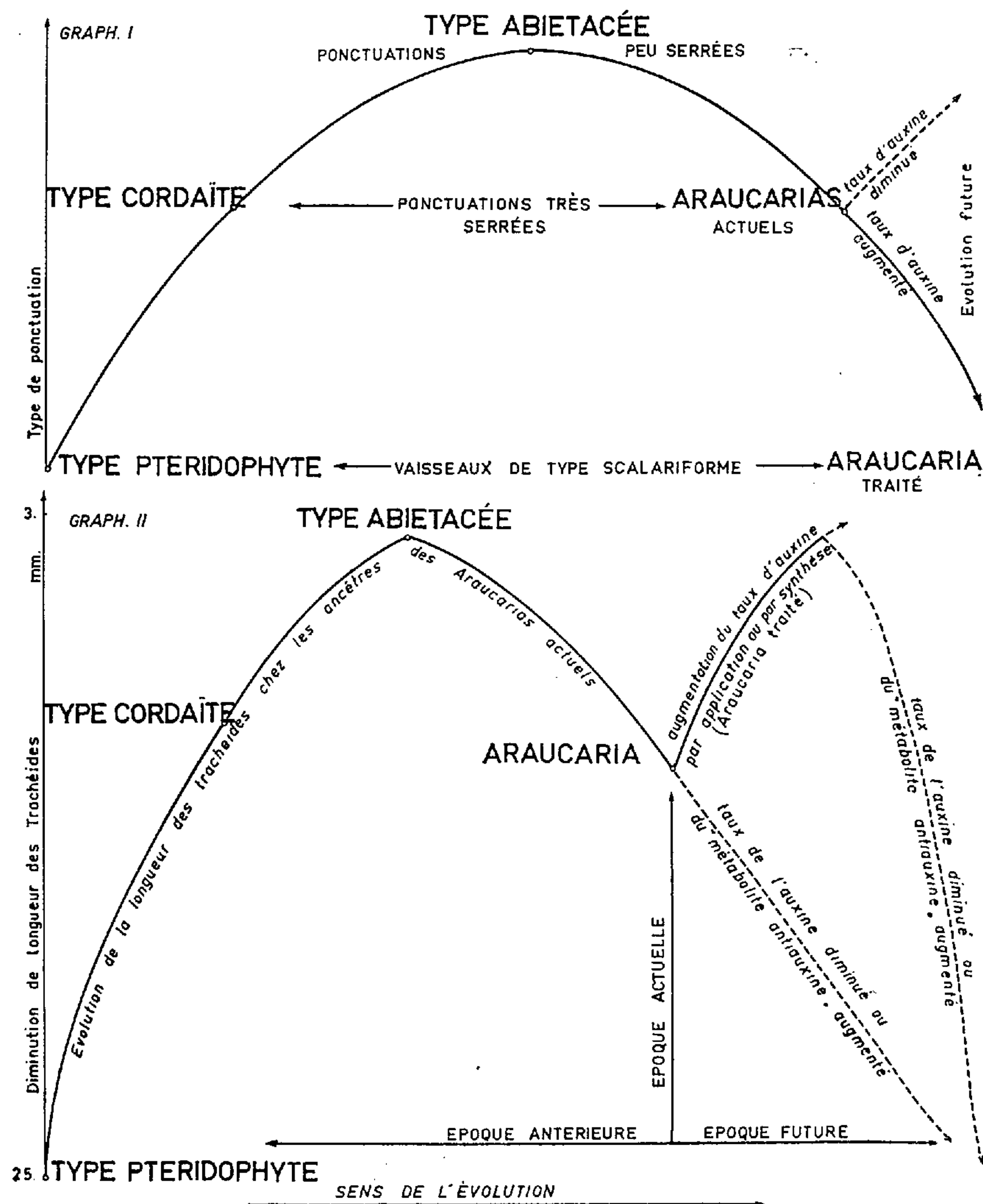
Structure des trachéides d'*A. excelsa* avant et après traitement à l'auxine. × 1100

et 6 mm. De plus, le bois provenant du fonctionnement d'une assise génératrice plus ou moins concentrique (par rapport à la normale) ou des assises surnuméraires et fragmentaires apparues dans l'écorce, est essentiellement constitué par de véritables trachéides scalariformes et réticulées, de 30 à 100 μ (*fig.* C). Ces faits méritent l'attention. En effet, longueur et ornementation des trachéides préoccupent particulièrement, et à juste titre, les évolutionnistes [Andrews ([3])].

L'éventualité du passage de la forme ponctuée à la forme scalariforme, dans le passé [Jeffrey ([4]), Gaussen ([5])], semble donc hautement vraisemblable et pourra même se reproduire. La possibilité de cette transformation est actuellement en puissance dans la cellule. Pour qu'elle apparaisse, il suffirait que l'équilibre métabolique déterminé temporairement par l'auxine s'inscrive dans le génome, soit par l'apparition de nouvelles synthèses, soit par la levée de l'inhibition des synthèses pré-existantes. Mais un nouveau cycle pourrait aussi s'établir dans le futur si le taux d'auxine libre synthétisée diminuait directement ou indirectement (*graph.* 1). Des espèces nouvelles d'Araucarias à longueurs de trachéides différentes

([3]) *Ann. of the Missouri Botanic. Gard.*, 27, 1940, p. 51-118.
([4]) *The anatomy of woody plants*, 1930, University of Chicago Press.
([5]) *Les Gymnospermes actuelles et fossiles*, 1944, chap. III, p. 31.

pourraient aussi apparaître (*graph.* 2) si l'on considère que la croissance des vaisseaux est étroitement liée au rapport de l'auxine et d'un ou plusieurs « métabolites antiauxines » ([6]) synthétisés, et, d'autre part, que ce rapport varie dans le temps.



Nous pouvons conclure que s'il est facile d'apporter des objections au concept de l'Évolution cyclique de Gaussen, comme à tout autre, il semble difficile de ne pas en tenir compte. Les figures présentant les faits expérimentaux précités et les graphiques inspirés des mêmes faits et de

([6]) F. Nysterakis, *Rev. Gen. Bot.*, 61, p. 285 et *VIIIe Congrès Int. Bot.*, Paris, 1954, p. 181.

quelques considérations évolutives, généralement admises, semblent le démontrer, d'autant plus que les réactions provoquées sont dues à une hormone végétale. Notre façon de voir pourrait aussi s'appliquer à d'autres métabolites essentiels participant activement aux processus complexes de la croissance et de l'organisation de la cellule.

PALÉOBOTANIQUE. — *Position systématique des* Pecopteris.
Note de M. **Paul Corsin**, présentée par M. Roger Heim.

Les *Pecopteris* étaient, jusqu'à présent, classés, soit parmi les Marattiacées, soit parmi les Schizéacées. Après une révision des différents organes (sporanges, tiges, rachis) appartenant à ce genre, il est proposé de les ranger dans l'Ordre des Psaroniales, les uns faisant partie de la famille des Cauloptéridacées voisine des Marattiacées, d'autres rentrant dans celle des Mégaphytinacées proche des Schizéacées.

On classe ordinairement les sporanges fossiles connus sous le nom de *Senftenbergia* Corda (y compris les *Dactylotheca* Zeiller qui, maintenant, leur sont réunis) parmi les Schizéacées et, par suite, on fait rentrer dans cette famille les *Pecopteris* des groupes du *P. plumosa*, *P. pennæformis* et *P. aspera* qui possèdent des fructifications de ce genre. De même, on range dans la famille des Marattiacées (ou au voisinage) les *Asterotheca* Presl et formes dérivées (*Zeilleria* Kidston pars, *Orthotheca* Corsin, *Acitheca* Schimper = *Scolecopteris* Zenker, *Ptychocarpus* Weiss), c'est-à-dire les *Pecopteris* des groupes du *P. Miltoni*, *P. cyatheoides*, *P. saræfolia*, *P. avoldensis*, *P. saræpontana*, *P. longifolia*, *P. polymorpha* et *P. unita*.

D'autre part, on rapporte les *Psaronius*, représentant les tiges de Fougères arborescentes trouvées à l'état de structure conservée silicifiée, aux Marattiacées ou à des formes voisines. Les *Psaronius* Cotta correspondent aux empreintes connues sous le nom de *Megaphyton* Artis, *Caulopteris* Lindley et Hutton et *Hagiophyton* Corsin.

En collaboration avec A. Dalinval [1], j'ai montré que les *Megaphyton* étaient les tiges des *Pecopteris* ayant des sporanges du type *Senftenbergia* et qu'aux *Asterotheca* ou formes dérivées correspondaient les tiges des genres *Caulopteris* et *Hagiophyton*. Il en découle donc que les *Pecopteris-Senftenbergia* et les *Pecopteris-Asterotheca* (et formes dérivées) sont des Fougères arborescentes que l'on classe implicitement parmi les Marattiacées ou formes voisines. Il y a donc là une contradiction puisque, d'une part certains *Pacopteris* sont mis dans les Schizéacées, d'autres parmi les Marattiacées, et que d'autre part tous les *Pecopteris* sont classés parmi les Marattiacées. C'est pourquoi, je propose de créer l'ordre des Psaroniales qui se placerait, dans la classe des *Filicineæ*, entre les Marattiales (qui,

---

[1] *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1529.

avec les Ophioglossales forment les Eusporangiées) et les Filicales (ou Leptosporangiées), et qui grouperait les familles des Cauloptéridacées ou *Pecopteris* à sporanges du type *Asterotheca* (ainsi que les formes dérivées), des Mégaphytinacées dans laquelle on rangerait les *Pecopteris* ayant des sporanges du genre *Senftenbergia* et des Hagiophytinacées connues simplement par leurs tiges.

Marattiales.............................	Marattiacées
Psaroniales.............................	Cauloptéridacées Hagiophytinacées Mégaphytinacées
Filicales................................	Schizéacées

Psaroniales ou *Pécoptéridales.* — Cet ordre groupe tous les *Pecopteris* possédant une tige arborescente du type *Psaronius*, c'est-à-dire ayant un cylindre ligneux central polystèlé entouré d'un tissu cortical parenchymateux dans lequel il y a de nombreuses racines avec une écorce externe sclérenchymateuse, une écorce interne parenchymateuse et un cylindre ligneux étoilé. Les traces pétiolaires peuvent être émises suivant deux génératrices diamétralement opposées de la tige (*Psaronius* distiques), quatre files longitudinales (*Psaronius* tétrastiques) ou encore un grand nombre de génératrices (*Psaronius* polystiques).

Cauloptéridacées. — Les tiges de Fougères rentrant dans cette famille possèdent de nombreuses files longitudinales (quatre ou plus) de cicatrices foliaires. Sur chacune de celles-ci s'insère une fronde simple (rachis primaire non divisé par dichotomie). Les sporanges sont du genre *Asterotheca* ou formes dérivées. La famille des Cauloptéridacées renferme les sous-familles ou groupes suivants : *cyatheæ*, type *Asterotheca* (*Pecopteris*) *cyathea* Schl.; *miltoniæ*, type *Asterotheca* (*P.*) *Miltoni* Artis; *saræfoliæ*, type *Asterotheca* (*P.*) *saræfolia* P. Bertr.; *avoldensæ*, type *Zeilleria* (*P.*) *avoldensis* Stur; *saræpontanæ*, type *Orthotheca* (*P.*) *saræpontana* Stur; *longifoliæ*, type *Acitheca* (*P.*) *longifolia* Brong.; *polymorphæ*, type *Acitheca* (*P.*) *polymorpha* Brong.

Mégaphytinacées. — Cette famille est caractérisée par les tiges munies de deux rangées diamétralement opposées de cicatrices pétiolaires portant chacune un rachis principal qui se bifurque, par dichotomie, en deux rachis primaires d'où une fronde fourchue, ainsi que par les sporanges qui sont du type *Senftenbergia*. Elle comprend les sous-familles ou groupes des : *plumosæ*, type *Senftenbergia* (*Pecopteris*) *plumosa* Artis; *asperæ*, type *Senftenbergia* (*P.*) *aspera* Brong.; *pennæformæ*, type *Senftenbergia* (*P.*) *pennæformis* Brongniart. Les sporanges des deux premiers de ces groupes furent appelés primitivement *Dactylotheca* Zeiller.

Hagiophytinacées. — Les Hagiophytinacées ont deux rangées diamé-

tralement opposées de cicatrices pétiolaires éloignées les unes des autres et les frondes qu'elles portent sont toujours simples, jamais bifurquées par dichotomie. On ignore quel *Pecopteris* il faut leur rapporter. Peut-être est-ce le *Pecopteris unita* à sporanges du type *Ptychocarpus* ?

Remarque I. — Les Mégaphytinacées sont très proches des Schizéacées actuelles; cependant, elles en diffèrent par leur port arborescent (les Schizéacées sont herbacées), par suite il existe des différences fondamentales dans le système vasculaire caulinaire et foliaire de ces deux familles. D'autre part, leurs sporanges possèdent une calotte apicale avec plusieurs rangées de cellules alors qu'il n'y en a qu'une sur les sporanges des Schizéacées.

Remarque II. — On peut placer les Cauliptéridacées à côté des Marattiacées, mais il y a cependant des différences sensibles dans leurs systèmes vasculaires caulinaires et foliaires. Quant à leurs synanges, ils sont voisins mais non semblables.

Remarque III. — Bien que ne possédant que deux rangées longitudinales de cicatrices (ce qui semblerait les rapprocher des Mégaphytinacées), les Hagiophytinacées sont voisines des Caulоptéridacées, notamment parce que les rachis primaires sont toujours simples. En somme ce sont des *Caulopteris* distiques. Je les placerai provisoirement entre les Cauloptéridacées et les Mégaphytinacées.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Résultats sommaires de quatre années d'exploration botanique des sommets des Atlas marocains.* Note de M. **Pierre Quézel**, transmise par M. Louis Emberger.

Au cours des années 1951-1954, nous avons eu l'occasion d'effectuer de nombreux séjours sur les sommets des Atlas marocains. Nous donnons ici un aperçu des principales découvertes floristiques que nous y avons effectuées ([1]).

Le Haut Atlas central et occidental n'a pas fourni de trouvailles remarquables. Cette région, la plus accessible de la chaîne est en effet déjà bien connue, surtout après les explorations de L. Emberger, R. de Litardière et R. Maire.

Le Haut Atlas calcaire, beaucoup plus riche, est par contre, bien moins connu, en raison des difficultés d'accès. Sur le Rhat, déjà visité par L. Emberger, nous avons recueilli plusieurs espèces nouvelles ([2]) : *Arabis Verdieri*, vicariant calcicole de *A. erubescens* Ball., *Campanula Guinochetii*

([1]) Pour plus de détails, *cf.* P. Quézel, *Contributions à la flore de l'Afrique du Nord :* I-V : *Soc. Sc. Nat. Maroc*, 1952 et 1954; II-III : *Soc. Hist. Nat. Af. du Nord*, 1953 et 1954.

([2]) Les plantes sans nom d'auteur sont nouvelles et ont été décrites par nous.

var. *rhatica*, espèce affine de *C. saxifragoides* Doum. des hauts plateaux algéro-marocains, *Minuartia mutabilis* (Lap.) Schinz et Thell. ssp. *Haranti*. Les dolines à neige de ce massif nout ont également permis de découvrir deux fougères nouvelles pour l'Afrique : *Aspidium lonchitis* (L.) Sw. et *Asplenium fontanum* Bernh. Y figure encore : *Asplenium Seelosii* Leyb. var. *glabrum* Lit. et Maire, rare plante pyrénéo-atlasique signalée seulement au Maroc sur le Tichchoukt. Il faut, enfin, signaler la découverte sur ce massif des micro-endémiques suivants : *Carum iminouakense*, *Biscutella frutescens* Coss. var. *rhatica*, *Draba hispanica* Boiss. var. *rhatica*.

Le massif du M'Goun (4 071 m) qui n'avait été visité qu'une seule fois par un botaniste (Emberger, 1934) nous a montré, sur sa portion sud-orientale, une flore très semblable à celle que l'on considérait encore comme endémique du Rhat. Y ont été récoltés, en effet : *Anthyllis Warnieri* Emb., *Phagnalon iminouakense* Emb., *Gnaphalium Genevoisii* Emb., *Potentilla Guilliermondi* Emb., *Potentilla alchimilloides* Lap. ssp. *atlantica* Emb. et Maire, *Androsace villosa* L. var. *subexscapa* Emb. et Maire, *Sarcocapnos bætica* (Boiss. et Reut.) Nym., *Asplenium Seelosii* Leyb. var. *glabrum* Lit et Maire. Nous ajoutons quelques espèces jusqu'ici spéciales à l'Atlas de l'Ayachi ou « au plateau des lacs » : *Taraxacum Humberti* Maire, *Centaurea Josiæ* Humbert, dans sa variété nouvelle *mgounica*. Les éboulis culminaux du M'Goun nous ont également fourni une remarquable espèce : *Ranunculus mgounicus*, dont les affinités avec *R. parnassifolius* L. méritent d'être soulignées. Les pozzines des sources de la Tessaout, déjà explorées par L. Emberger, ainsi que celles du flanc Nord de l'Andromeur de Telouet, et celles des sources de l'Acif M'Goun, nous ont permis de recueillir diverses espèces hygrophiles tout à fait exceptionnelles sur le Haut Atlas calcaire : *Botrychium lunaria* (L.) Sw., *Euphrasia minima* (Jacq.) DC. var. *Willkommii* (Frey.) Chab., *Gentiana Tornezyana* Lit. et Maire, *Viola palustris* L., *Parnassia palustris* L., *Linum catharticum* L. et *Gentiana ciliata* L. Ces deux dernières espèces avaient été récoltées pour la première fois en Afrique du Nord par M. D. Spence en 1951, et l'on ignorait encore leurs exigences écologiques. Elles sont particulièrement abondantes dans les pozzines suintantes des sources de l'Acif M'Goun (2 650 m).

L'exploration de l'Atlas de l'Ahansal et de l'Imdrhas a été poursuivi en 1952 (en compagnie de C. Sauvage) et en 1954. Nous avons ainsi pu préciser l'aire de répartition de diverses espèces endémiques de cette région : *Koeleria Caroli* Emb., *Centaurea atlantica* Maire, *Centaurea takredensis* (Coss.) Maire. Nous avons également pu décrire sur nos récoltes les nouveautés suivantes : *Campanula Sauvagei*, vicariante locale de *C. saxifragoides* Doum., *Campanula Vallantii*, représentant sur le Haut Atlas la lignée de *C. velata* Pomel, *Cytisus pulvinatus*, remarquable xérophyte en coussinet localisé sur les sommets de l'Adrar M'Korn affine de

C. subspinescens des Balkans et d'Italie centrale, et de *C. creticus* Boiss. et Heldr., de Crète, *Arenaria pungens* Boiss. ssp. *parviflora, Brassica elongata* Ehrh. ssp. *Imdrhasiana.*

Il faut encore signaler la découverte, sur l'Atlas de Midelt, de *Campanula Guinochetii* var. *typica, Alyssum Embergeri, Potentilla Guilliermondi* Emb. et Maire ssp. *Meinsohni.* Enfin, sur des récoltes faites dans cette région (Guinet, Sauvage et J. de Vilmorin) nous avons décrit : *Silene Guinetii,* espèce voisine de *S. Dyris* Maire, et *Arabis Humbertii* affine de *A. Werneri* Emb. et Maire, de l'Anti-Atlas.

La flore des hauts sommets du Moyen Atlas oriental nous a également livré plusieurs nouveautés : *Aster Pujosii,* vicariant de *A. Willkommii* Schz. espagnol; *Koeleria Embergeri,* affine de *K. Caroli* Emb. du Haut Atlas de l'Ahansal; *Helichrysum Raynalianum,* et *Minuartia Mairei,* espèces isolées au Maroc, appartenant à des groupes dont le centre de dispersion est le Proche Orient; *Odontites pseudogranatensis,* vicariant de *O. Rameauana* Emb. du Haut Atlas du M'Goun. Nous avons encore recueilli, sur le Bou Naceur, divers orophytes encore inconnus en Afrique : ce sont *Draba tomentosa* Wahl ssp. *lævipes* (DC.) Maire, *Phyteuma Charmelii* Vill., *Calamagrostis argentea* DC. ssp. *mesatlasica.* Les genres *Phyteuma* et *Calamagrostis* sont nouveaux pour le continent africain. Enfin, la présence sur ces sommets de nombreuses espèces considérées jusqu'à ce jour comme des endémiques mégalatlasiques, confirment pleinement les conclusions d'Emberger, et attestent que, sur le plan floristique, les crêtes du Bou Naceur et du Bou Iblane (Moyen Atlas) sont inséparables de tout le Haut Atlas calcaire. Nous y avons rencontré, en effet, en plus des espèces déjà connues : *Festuca Mairei* Saint-Yves, *Buffonia Murbeckii* Emb., *Centaurea Benoistii* Humb., *Phagnalon helichrysoides* (Ball.) Coss., *Gnaphalium Genevoisii* Emb., *Androsace villosa* L. var. *subexscapa* Emb. et Maire.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches préliminaires relatives à la séparation et à la comparaison des substances chromactives des Crustacés et des Insectes.* Note de M. **David Carlisle**, Mme **Marie Dupont-Raabe** et Sir **Francis Knowles**, présentée par M. Louis Fage.

Nous relatons ici les résultats préliminaires obtenus dans une étude comparative des substances chromactives d'un Crustacé (*Leander serratus*) et d'un Insecte (*Carausius morosus*), effectuée au moyen de l'électrophorèse sur papier, suivie d'expériences d'injections. Nous avons essayé d'isoler, de comparer et de localiser les substances chromactives présentes dans la glande du sinus, les organes post-commissuraux des Crustacés, le cerveau et les *corpora cardiaca* des Insectes.

La plupart des électrophorèses ont été effectuées dans les conditions suivantes : solutions tampon de phosphates (pH 7,4 à 7,8) *ddp* = 400 V, *i* = 2,4 mA, largeur de papier = 3 cm, θ = 18-20°C. Après électrophorèse, on partage le papier en fractions à partir desquelles sont effectués les extraits à injecter.

Le résultat le plus frappant qui ressort de notre étude est la présence constante dans les extraits de glande du sinus, d'organes post-commissuraux et de *corpora cardiaca* d'une substance que nous proposons de désigner sous le nom de substance A. A un pH 7,4-7,8 elle migre jusqu'à 2 cm environ du point d'application en direction de la cathode. Elle provoque la concentration des pigments rouge et jaune des grands et des petits chromatophores sombres du corps de *Leander*. Elle résiste à l'ébullition et ne peut passer aisément au travers d'aucune des membranes de cellophane que nous avons utilisées. (Membranes de cellophane PT 300 et PT 600 de la « British Cellophane Company »).

Une substance B possédant des propriétés différentes se trouve dans les extraits des organes post-commissuraux (1), mais non dans les extraits des autres organes étudiés. Elle semble plus abondante dans certains individus que dans d'autres. Nos données actuelles nous inclinent à penser que, comme la substance A, elle concentre les grands chromatophores rouges du corps de *Leander* mais contrairement à celle-ci, *étale* le pigment rouge des petits chromatophores sombres du corps et des uropodes. Après électrophorèse à pH 7,4-7,8, elle se déplace jusqu'à 1 cm en direction de l'anode. Les effets de la substance A et de la substance B sont antagonistes; un extrait frais total peut donner, avant électrophorèse, soit un effet A, soit un effet B, l'électrophorèse cependant permet de mettre en évidence qu'il contient l'une et l'autre de ces deux substances.

Les expériences d'extractions alcooliques fractionnées de Brown et Klotz (2) avaient déjà permis à ces auteurs de séparer dans une certaine mesure à partir de la commissure tritocérébrale de *Crangon*, des substances provoquant l'expansion et la concentration des pigments. Nos expériences d'électrophorèse nous ont permis d'obtenir une séparation plus complète, car à pH 7,4-7,8 les deux substances portent des charges opposées. On ne sait encore si ces différences chimiques sont liées à des différences anatomiques, mais nous avons pu observer que la glande du sinus représente chez *Leander* une formation composite dont une partie seulement, celle qui reçoit les fibres provenant de la partie ganglionnaire de l'organe X (3), contient des hormones provoquant la concentration des pigments. La glande

(1) F. G. Knowles, *Proc. Roy. Soc.*, B, **141**, 1953, p. 248.
(2) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **64**, 1947, p. 310.
(3) D. B. Carlisle et L. M. Passano, *Nature*, **171**, 1953, p. 1070.

du sinus comprend également deux autres parties, dont l'une reçoit des fibres originaires de la partie distale de l'organe X. Ces deux parties ne contiennent pas d'hormones contractantes et il semble qu'on puisse y déceler la présence d'hormones d'étalement.

Le cerveau de *Carausius* contient une substance chromactive différente que nous appellerons la substance C. Dans les conditions d'électrophorèse décrites précédemment, elle ne se déplace pas sensiblement du point d'application de l'extrait; sa position est donc différente de celle de la substance B et de celle de la substance A, contenue dans les *corpora cardiaca* de ce même Insecte. Cette substance C provoque l'assombrissement de *Carausius* mais n'a aucun effet, ni de concentration ni d'étalement sur les pigments de *Leander*. Par contre, elle provoque, de même que les extraits cérébraux totaux [4] une concentration des pigments des chromatophores polychromatiques de *Crangon vulgaris*.

Nous avons pu également constater, après électrophorèse, l'existence d'autres substances agissant sur les pigments de *Leander*, mais plus mobiles puisqu'elles se déplacent jusqu'à 15 cm et plus du point d'application de l'extrait. Ces substances plus mobiles passent facilement au travers des membranes de cellophane utilisées. Elles diffèrent également des substances A et B en ce que chacune d'elles n'agit que sur un seul pigment. On les trouve en plus grande concentration dans les extraits post-commissuraux, lorsque l'extrait séjourne pendant un certain temps à la température du laboratoire; dans ces conditions la concentration de l'extrait en substances A et B diminue. Ce sont peut-être ces substances, et non les substances A et B qui sont les véritables hormones fonctionnelles, les substances A et B n'étant que des précurseurs.

L'organe X du pédoncule oculaire semble précisément fournir une preuve de l'existence de précurseurs des substances chromactives. En effet, alors que des extraits frais de l'organe X sont sans effet sur les pigments, les mêmes extraits provoquent après ébullition une concentration des pigments sombres.

Nos expériences montrent clairement que plusieurs substances différentes jouent un rôle dans le changement de couleur normal des Insectes et des Crustacés. L'électrophorèse semble constituer une méthode de séparation plus précise qu'aucune des méthodes utilisées jusqu'à présent et il est à espérer qu'elle pourra permettre de découvrir les relations existantes entre les substances que nous avons isolées.

---

[4] M. DUPONT-RAABE, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 89, n° 3, 1952, p. 102.

PHYSIOLOGIE. — *Les dérivés acétiques de la thyroxine et de la triiodothyronine catalysent les oxydations cellulaires sans temps de latence.* Note (*) de M[mes] **Rosalind Pitt-Rivers** et **Odette Thibault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La catalyse des oxydations cellulaires est obtenue pour la première fois sans temps de latence par les dérivés des hormones thyroïdiennes : acides triiodothyronacétique et tétraiiodothyronacétique. On en conclut qu'ils seraient les dérivés directement responsables de ce phénomène à la périphérie.

Depuis la synthèse de la thyroxine par Harington en 1927, la biochimie de l'hormone thyroïdienne a fait de grands progrès en ce qui concerne sa formation dans la glande et sa libération sous deux formes : tétraiiodothyronine (ou thyroxine) et triiodothyronine, ayant droit toutes deux à l'appellation d'« hormone ». Mais il n'en est pas de même en ce qui concerne son action à la périphérie, et le temps de latence restait totalement inexpliqué. Les physiologistes s'accordaient en général à admettre qu'il correspondait à une transformation chimique de l'hormone en une forme directement active à la périphérie, mais la nature de cette transformation n'avait pas été élucidée.

En 1951, A. Lachaze et O. Thibault ([1]), puis C. H. Harington et O. Thibault en 1953 ([2]) ont montré, en ce qui concerne les effets sensibilisateurs des hormones thyroïdiennes, que ce temps de latence correspond à une décarboxylation ayant lieu à la périphérie, au niveau même de l'effecteur, et conduisant à la formation des amines correspondantes, actives sans temps de latence.

Mais il y a lieu de distinguer les effets indirects de sensibilisation et l'action directe de catalyse des oxydations. Les dérivés aminés s'étant révélés totalement inactifs dans ce dernier domaine, la question se posait encore de la nature des dérivés responsables de l'augmentation des échanges respiratoires provoquée par les hormones thyroïdiennes.

Au cours d'expériences préliminaires sur la respiration de coupes de rein de Rat éthyroïdés mesurée par la méthode classique de Warburg, l'un de nous ([3]) a montré que seul un contact prolongé *in vitro* entre l'une ou l'autre des deux hormones et le tissu (3 jours à 4° C) permet de voir apparaître l'augmentation de la respiration. De plus, un extrait grossier d'un tel tissu ayant séjourné au contact de l'hormone, augmente sans temps

---

(*) Séance du 31 janvier 1955.

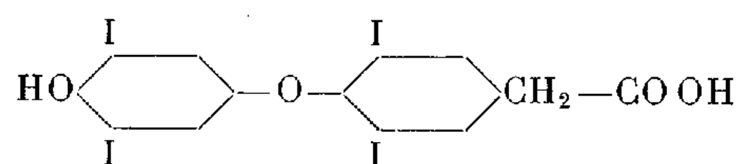
([1]) *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 797.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953, p. 78.

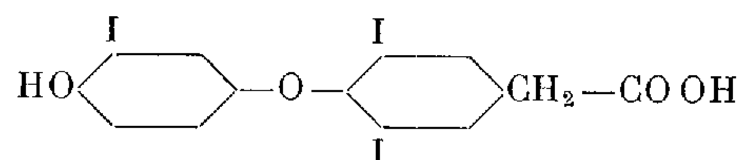
([3]) O. Thibault, expériences non encore publiées.

de latence la respiration d'un tissu frais. Ces expériences démontraient que la transformation en dérivé immédiatement actif sur les oxydations est, elle aussi, périphérique, mais il restait à déterminer la nature des produits formés.

En 1953, d'autre part, R. Pitt-Rivers [4] a effectué la synthèse des dérivés acétiques des deux hormones :



Acide tétraiiodothyronacétique.



Acide triiodothyronacétique.

et a démontré que ces dérivés exerçaient (lors d'injections répétées pendant plusieurs jours) une activité comparable à celle des hormones sur la prévention du goitre [4], le métabolisme basal [4] et la modification du plumage [5].

C'est l'action de ces deux dérivés sur la respiration de coupes de rein *in vitro* que nous avons étudiée.

L'examen du tableau ci-contre montre que leur adjonction *in vitro* à la concentration de 10^{-6} augmente de façon importante la respiration des coupes de rein. L'effet est immédiat et semble fugace. Des concentrations plus faibles ont encore un effet visible, alors que des concentrations plus élevées ont un effet nul ou négatif. Le rapport des activités des dérivés tri- et tétraiodés est du même ordre de grandeur que celui que l'on rencontre habituellement.

Augmentation de la consommation d'oxygène (*coupes de reins de rats*).

Temps (mn).	Ac. tétraiodo-thyronacétique 5.10^{-6} (%).	Ac. triiodo-thyronacétique 10^{-6} (%).	Temps (mn).	Ac. tétraiodo-thyronacétique 5.10^{-6} (%).	Ac. triiodo-thyronacétique 10^{-6} (%).
15..........	+83	+ 91	15..........	+70	+63
30..........	+54	+ 68	30..........	+54	+46
60..........	+45	+ 56	60..........	+35	+10
90..........	+16	+ 35	90..........	+13	0
15..........	+69	+196	15..........	+71	+74
30..........	+44	+106	30..........	+31	+40
60..........	+20	+ 48	60..........	+20	+ 6
90..........	+15	+ 22	90..........	+ 8	0

Chaque résultat représente la moyenne de deux valeurs.

---

(4) *The Lancet*, août 1953, p. 234.

(5) H. M. Bruce, R. Pitt-Rivers, H. A. Sloviter, *J. Endocrinology*, **10**, 1954, p. 340.

Ajoutons que nos premiers résultats obtenus sur le métabolisme de base du Rat éthyroïdé montrent parallèlement que les dérivés acétiques augmentent les échanges respiratoires immédiatement après l'injection au lieu de 10 à 12 h après, comme le font la triiodothyronine et la thyroxine.

Les dérivés acétiques de la thyroxine et de la triiodothyronine sont les seuls dérivés connus capables d'exercer un effet immédiat sur la respiration des tissus et sur le métabolisme basal de l'animal; nous pensons donc que c'est sous cette forme que les hormones thyroïdiennes exercent leur effet de catalyse des oxydations à la périphérie.

Il reste à prouver que ces dérivés apparaissent bien dans les tissus ayant été au contact de thyroxine ou de triiodothyronine; c'est ce que nous nous proposons de démontrer ultérieurement.

PHYSIOLOGIE. — *Dosage biologique et spectrographie de l'ectohormone des reines d'Abeilles.* Note de Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On a vu [Pain (1)] qu'on pouvait extraire l'ectohormone des reines d'Abeilles par le chloroforme. Des fragments de moelle de sureau imbibés de ces solutions attirent les ouvrières d'une cagette aussi fortement que la dépouille royale. Cette méthode nous a permis d'établir le dosage biologique de cette substance.

Dosage biologique de l'ectohormone. — Des reines mortes fécondées sont épuisées par 1 cm³ de chloroforme, toutes les 2 h pendant 24 h jusqu'à ce qu'elles ne soient plus attractives, puis les extraits des reines, concentrés. A partir de ces extraits, on effectue les dilutions. On pose que 1 cm³ d'extrait très concentré est égal à l'unité. Pour des raisons de commodité, les solutions mères ont été ramenées au tiers et à la moitié.

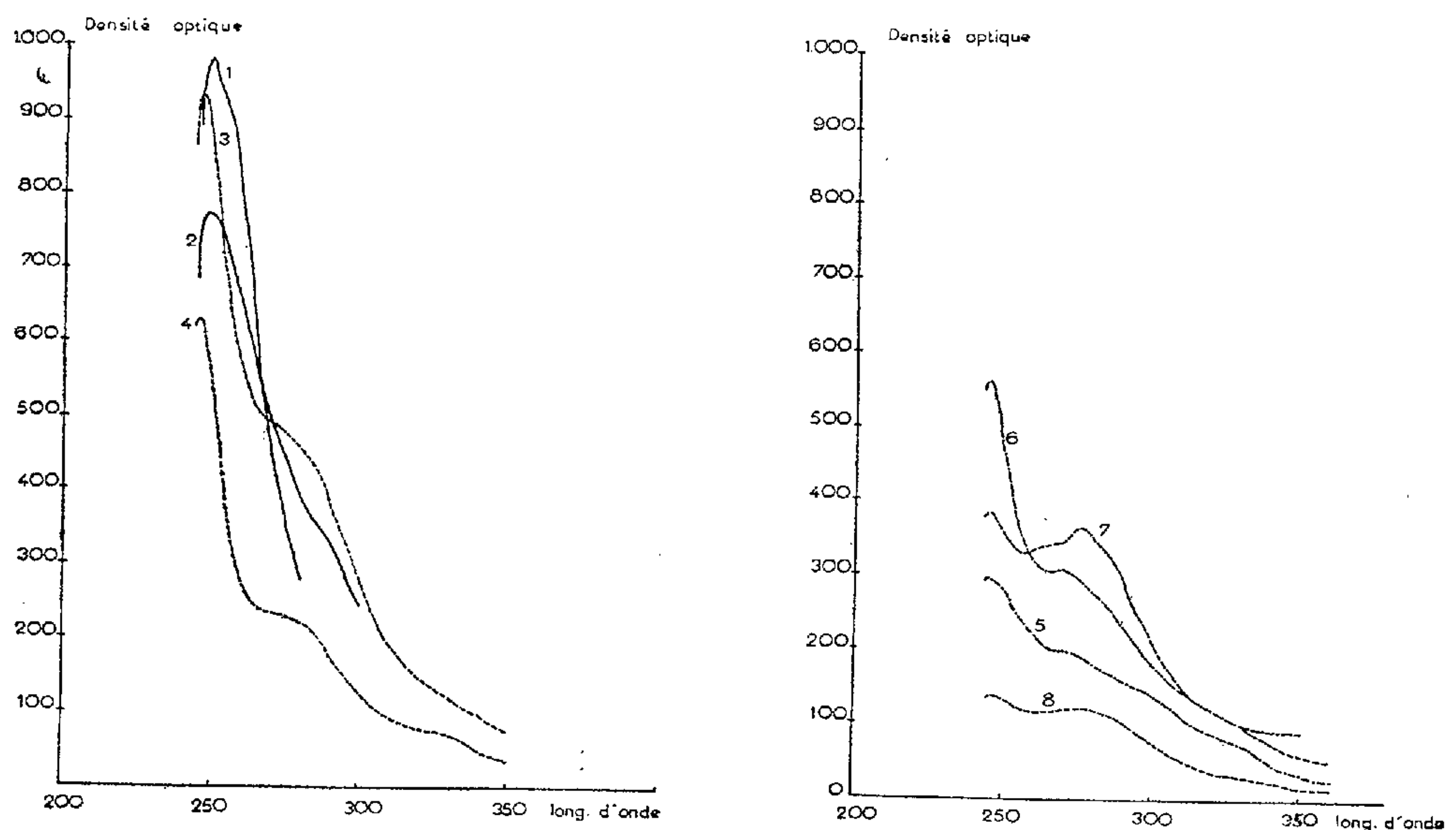
J'ai testé quatre reines fécondes : la première pondait après réactivation par chauffage, la deuxième appartenait à une colonie fortement acariosée, la troisième vivait en petite cagette, à l'étuve depuis cinq mois, la quatrième était une vieille reine desséchée depuis trois ans, très attractive mais appauvrie par un léchage de huit jours par les ouvrières. Les fragments de moelle de sureau imbibés par les différentes dilutions se sont montrés attractifs pour la première, jusqu'à 1/96e; pour la deuxième, jusqu'à 1/64e; pour la troisième 1/128e; pour la quatrième aucune attractivité du sureau et 58,33 % des ovaires des ouvrières qui ont léché celui-ci sont développés.

Au-delà, il est probable que les ovaires des ouvrières ne sont plus inhibés, mais nous n'avons pu le vérifier encore. Il y a donc de grandes différences entre

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1869.

reines, en ce qui concerne l'attractivité qu'elles exercent sur leurs ouvrières. Notons une plus grande sensibilité de la jeune Abeille à ce test.

Étude spectographique de l'ectohormone (²). — L'ectohormone en solution dans l'éther, donne un spectre dans l'ultraviolet. Des extraits d'ouvrières et d'ouvrières pondeuses ont été également analysés (courbes).



Les courbes 1, 2, 3 et 4 donnent les spectres de reines attractives, l'une âgée d'un an conservée en étuve pendant 1 mois, l'autre acariosée, la troisième celle d'une reine morte depuis 3 ans, la dernière épuisée par un léchage d'un mois. Le maximum d'absorption des deux premières courbes est voisin : 249 et 248 mμ. Les deux dernières présentent un palier qui caractérise aussi les courbes des ouvrières et des ouvrières pondeuses ; puis deux maximums identiques à 246 mμ, voisins du maximum des ouvrières et des ouvrières pondeuses : 245 mμ. La deuxième série de courbes 5 et 6 donnent les spectres correspondant à l'extrait total de 6 et de 20 ouvrières pondeuses, avec un maximum d'absorption à 245 mμ et un deuxième maximum à 270 et 275 mμ. Les courbes 7 et 8 sont celles de 6 ouvrières accompagnant la reine et de 6 ouvrières d'un jour. La courbe 7 accuse un maximum particulièrement net pour 275 mμ.

D'après la forme des courbes, il se peut qu'on soit en présence de substances voisines. Les paliers observés sur les courbes des ouvrières seraient dus soit à un changement d'état (oxydé ou réduit) de la substance, soit à la présence d'un radical différent ; mais on ne peut encore faire là-dessus que des hypothèses.

Ajoutons aussi que les extraits chloroformés d'ouvrières, tout comme ceux

(²) M. François s'est chargé de l'étude des spectres et de l'interprétation des courbes.

d'ouvrières pondeuses, ne sont pas répulsifs pour les ouvrières. Des fragments de sureau attractifs (extrait de reine) imbibés de nombreuses fois par des extraits très concentrés d'ouvrières et d'ouvrières pondeuses (6, 20, 80 ouvrières pondeuses) sont restés attirants pour les ouvrières. D'après les courbes 5 et 6 on pourrait s'attendre à ce que l'extrait de 80 ouvrières pondeuses attire les ouvrières. Mais nous n'avons rien observé de bien net. L'ectohormone doit se trouver par conséquent à l'état très dilué chez ces dernières. D'autre part l'attractivité de la reine ne paraît pas en rapport direct avec son état génital : en effet les extraits chloroformiques d'ovaires de reine vierge et fécondée ne se sont pas révélés attractifs pour les ouvrières ([3]).

Nous estimons bien nous trouver en présence d'une hormone. Sur la nature chimique de celle-ci, on ne peut rien affirmer de certain. Il est possible toutefois qu'il s'agisse des stérols ou des cires et paraffines qui imprègnent l'épicuticule.

NEUROPHYSIOLOGIE.—*Divers aspects de l'activité électrique spontanée de la cellule nerveuse du ganglion abdominal de l'Aplysie.* Note (*) de M. **Ladislav Tauc**, présentée par M. Robert Courrier.

L'onde d'activité électrique spontanée d'une cellule nerveuse d'un ganglion d'Aplysie peut se dissocier en trois phénomènes bioélectriques successifs que nous dénommons onde de base, pseudo-pointe et onde de pointe. Cette dissociation est observable dans les conditions naturelles de l'autoactivité.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la réponse de la cellule nerveuse du ganglion abdominal de *Aplysia depilans* à un stimulus électrique intra-cellulaire. Certaines cellules nerveuses du même ganglion présentant une activité rythmique spontanée, il nous a semblé d'un grand intérêt d'analyser cette auto-activité à l'aide d'une réception par microélectrode intra-cellulaire. Nous avons en effet remarqué que cette activité peut prendre des formes différentes dans la même cellule; et nous avons pu établir que chaque potentiel d'action composant une activité auto-rythmique paraît résulter, lorsqu'il est complet, de la succession de trois phénomènes bioélectriques que nous dénommerons onde de base, pseudo-pointe et pointe. La dissociation de ces trois phénomènes se produit souvent dans les conditions naturelles de l'auto-activité. Soulignons en effet que nous les avons observés sans aucune intervention ni stimulation électrique ou chimique. Rappelons enfin que nous introduisons dans une cellule nerveuse, sous contrôle visuel direct, une ou deux microélectrodes capil-

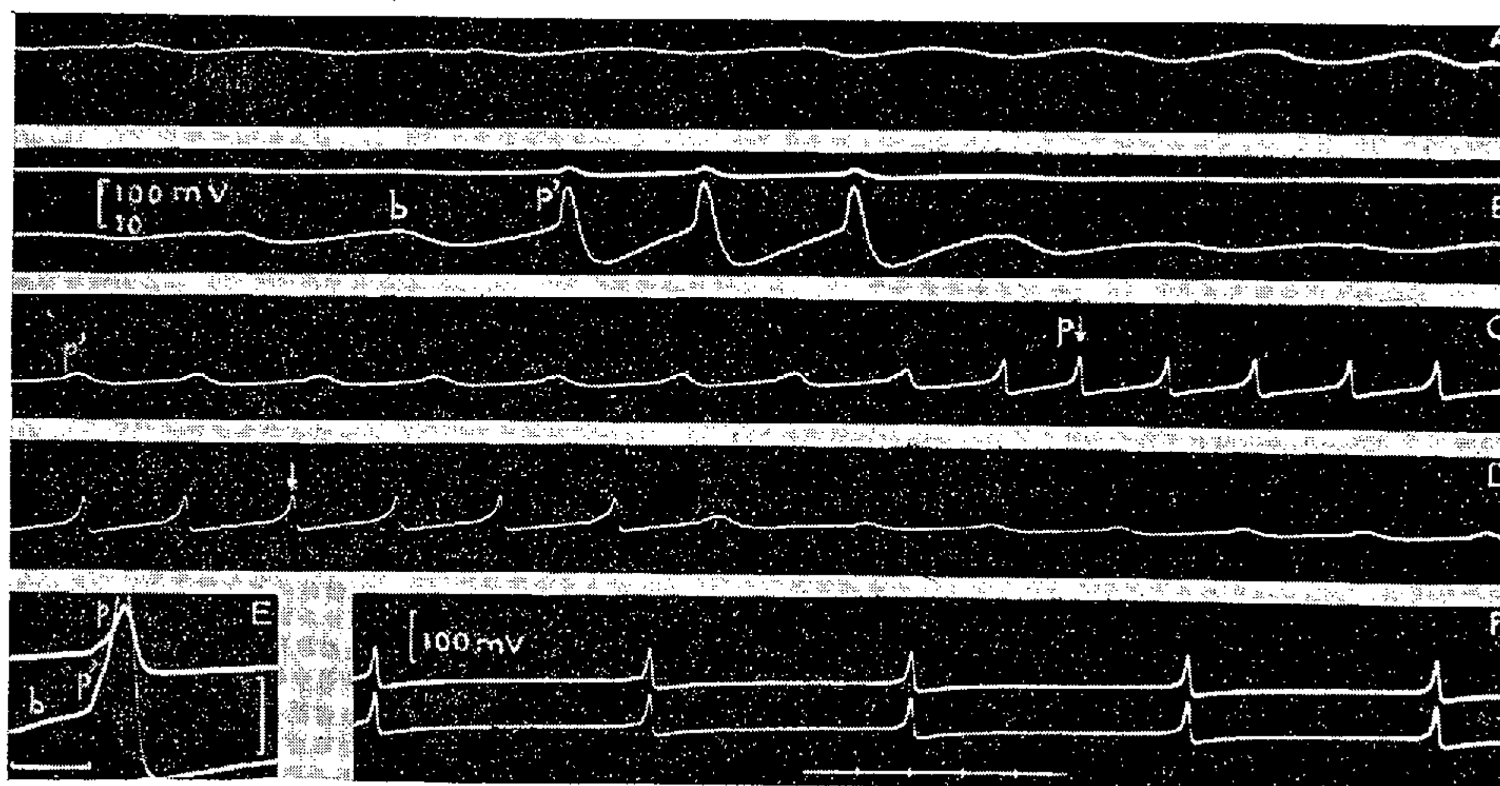
([3]) *Insectes Soc.*, 1, n° 5, 1954, p. 59.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) L. Tauc, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1537.

laires d'un diamètre externe de 1 μ environ [*voir* (¹)]. Les enregistrements fournissent les résultats suivants :

1° *Onde de base* (*b*). — Les microélectrodes se trouvant à l'intérieur d'une cellule qui n'émet pas de potentiels d'action, on peut observer quelquefois de faibles variations de potentiel ne dépassant pas habituellement 2-3 mV, qui peuvent prendre diverses formes : oscillations d'allure sinusoïdale, variations progressives, parfois variations assez brusques. En A de la figure, un exemple d'oscillations est donné. La période de telles oscillations se situe autour d'une valeur relativement stable pour chaque cellule, mais est très variable d'une cellule à l'autre (80-400 ms).



Divers aspects de l'auto-activité d'une cellule ganglionnaire d'Aplysie. Pour tous les enregistrements (en dehors de E) le temps est celui indiqué en F (intervalles de 100 ms). La déviation vers le haut indique une positivité de l'électrode interne. A, ondes de base (même étalonnage qu'en B); B, Enregistrement double réalisé avec deux microélectrodes; trait supérieur, avec une amplification dix fois moindre; *p'*, pseudo-pointes. C et D, succession rythmique de pseudo-pointes *p'*, avec apparition et disparition de vraies pointes (*spikes*) *p* (même étalonnage qu'en B, 100 mV); E, potentiel d'action révélant ses trois composantes, *b*, *p'*, *p*; enregistrement double avec deux microélectrodes internes. Étalonnages en tension : 100 mV pour le tracé supérieur, 33 mV pour le tracé inférieur. Temps : 33 ms. F, double enregistrement de l'activité de pointe (temps en 100 ms).

2° *Pseudo-pointes* (*p'*). — Les oscillations précédentes peuvent quelquefois atteindre l'amplitude de 4-5 mV; on voit alors une onde en forme de pointe se greffer sur leur sommet (*fig.* B); mais par sa durée, de 30-50 ms, son amplitude variable, allant de 5 à 15 mV et davantage (en plus de l'amplitude de l'oscillation qui lui a donné la naissance), cette onde ne peut être assimilée à un vrai potentiel de pointe (*spike*). Une baisse d'amplitude des ondes *b* entraîne toujours une disparition de ces pseudo-pointes. Après un amortissement progressif des ondes *b*, celles-ci augmentent de nouveau graduellement d'amplitude, et le même cycle recommence. Lorsque

chaque onde *b* donne naissance à une pseudo-pointe, les oscillations lentes ne sont perceptibles que comme une sorte de pré-potentiel de *p'*.

3° *Pointes* (*p*). — Finalement, *p'* ayant atteint à son tour une amplitude déterminée, une vraie onde de pointe se greffe sur son sommet (*fig.* C). Le potentiel d'action, formé de la superposition des ondes *p'* et *p*, peut avoir une forme et une amplitude variables suivant l'étroitesse de la liaison de ses deux composantes. Ainsi on peut observer pour les potentiels d'action toute une gamme de formes, allant de l'onde sans discontinuités (*fig.* C, flèche) à celles où se dissocient deux (*fig.* D, flèche) ou trois composantes (*fig.* E).

L'enregistrement réalisé avec deux microélectrodes distantes de 200 μ environ dans une cellule d'un diamètre de 300 μ montre une parfaite concordance dans l'évolution des ondes d'activité (*fig.* F). Cependant, il est difficile de localiser étroitement l'origine de ces phénomènes électriques dans le petit espace représenté par une cellule nerveuse.

L'onde d'activité spontanée d'une cellule ganglionnaire d'Aplysie paraît ainsi composée de trois éléments, dont les deux derniers exigent, pour leur apparition, la présence de l'élément précédent. Nous pouvons ajouter à ces phénomènes un quatrième élément de périodicité, représenté par une variation lente de l'amplitude des oscillations de base pendant la formation sporadique des ondes *p'*. Il semble que la cellule nerveuse du ganglion abdominal de l'Aplysie, par suite d'un équilibre labile entre les différentes phases de son activité, offre un matériel particulièrement favorable pour l'étude de ces divers aspects de l'onde auto-active.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Observations sur les modifications, provoquées par les hormones œstrogènes, du mode de développement des mamelons des fœtus de Souris.* Note de M. **Albert Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

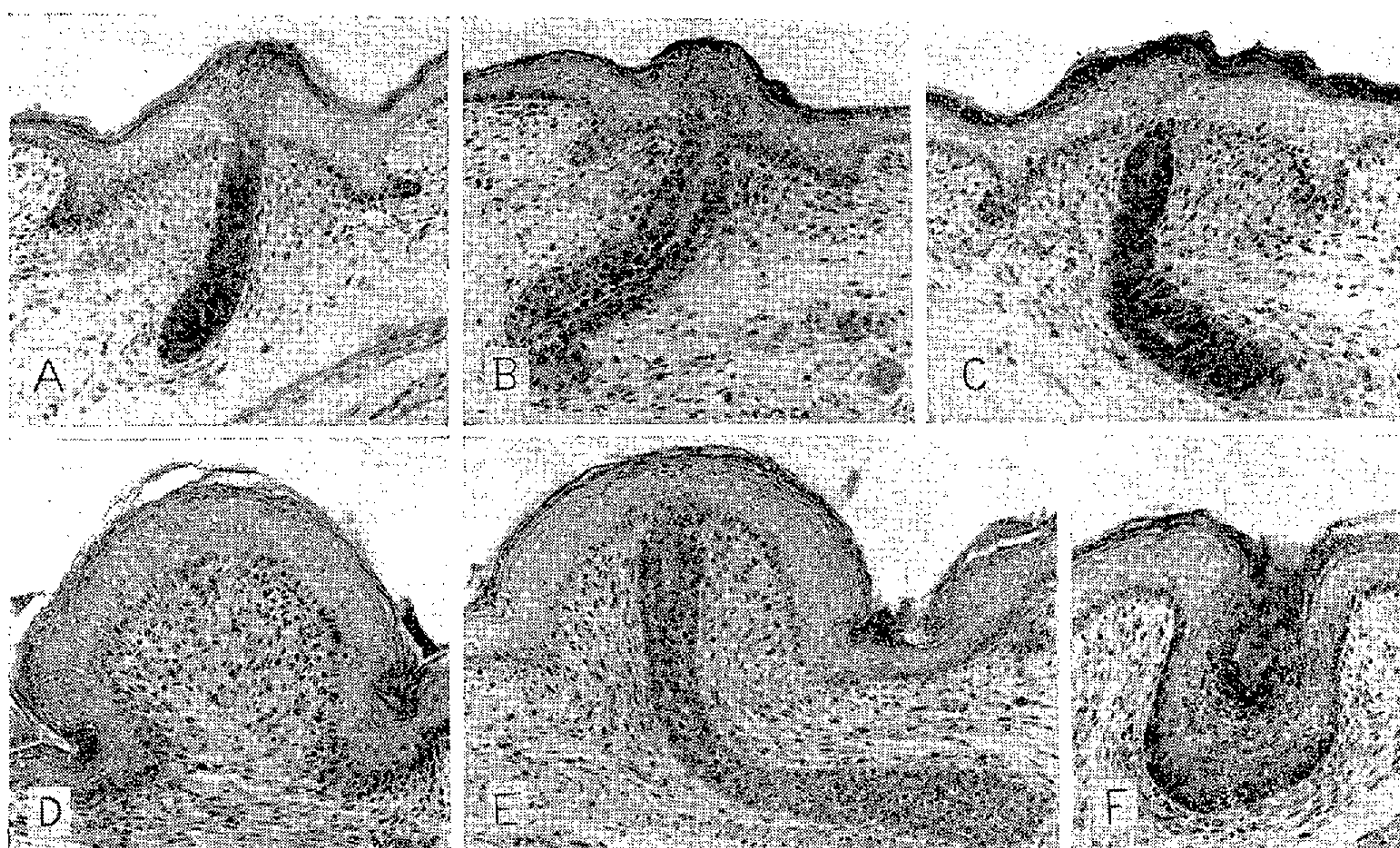
Description des modifications provoquées par les œstrogènes, dans le mode de développement des mamelons des fœtus de Souris. Essai d'interprétation, sur la base d'une action hormonale œstrogène intra-utérine, du soulèvement fœtal des mamelons qui se produit chez diverses espèces et de certaines malformations des mamelons (endothélies).

Turner et Gomez ont montré [1] que le mamelon du fœtus de Souris, présentait, comme celui du Rat, un mode de développement particulier : l'aire mamelonnaire ne se soulève pas pendant la vie fœtale et, chez les fœtus femelles âgés de 18 jours, il se constitue autour du bourgeon mammaire, une invagination circulaire de l'assise basale de l'épiderme; cette invagination (photographie A) — qui ne se forme pas chez les fœtus

(1) C. W. Turner et E. T. Gomez, *Mo. agr. exp. sta. res. Bul.*, n° 182, 1933.

mâles — croît en profondeur et s'élargit après la naissance, puis ses deux lames épithéliales se séparent, libérant le mamelon.

Nous avons montré, avec M. Frilley [2] que le développement du mamelon des fœtus femelles s'effectue vraisemblablement selon un mode anhormonal (type neutre), tandis que chez le mâle, le testicule fœtal inhibe la formation du mamelon (l'invagination épidermique se constitue chez les fœtus des deux sexes castrés par les rayons X, photographies B et C); et, réciproquement, les androgènes agissant chez le fœtus femelle, inhibent la formation du mamelon, réalisant une condition d'athélie congénitale [3].



Sections histologiques (G = 99) d'ébauches de la mamelle et du mamelon de fœtus de Souris âgés de 18 jours : *A*, fœtus ♀ normal; *B* et *C*, fœtus castrés par rayons X (*B*, ♂ et *C*, ♀); *D*, fœtus ♀ ayant reçu 94 γ d'œstradiol; *E*, fœtus ♀ non injecté, contaminé par de faibles doses d'œstrogène; *F*, cœlomaste d'un fœtus ♀ injecté (75 γ d'œstradiol).

On sait d'autre part, que les œstrogènes, injectés à la Souris en gestation, ou directement au fœtus [4] provoquent, en général, un développement prématuré des mamelons qui s'hypertrophient et font saillie au-dessus de la surface cutanée (photographie D); c'est au sujet de cette action que j'apporte ici de nouvelles observations :

1° Sous l'effet œstrogène, le mamelon des fœtus se soulève sans que

(2) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 74, 1949, p. 156.
(3) A. Raynaud, *Ann. d'Endocrin.*, 10, 1949, p. 54.
(4) A. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 404.

l'invagination épidermique circulaire se constitue (photographie D); presque toujours le bourgeon mammaire se développe anormalement;

2° Il est des cas, ou, sous l'effet œstrogène, le mamelon devient saillant sans que le développement de la mamelle soit arrêté ou sans qu'il soit nettement modifié; c'est le cas de fœtus traités par de faibles doses d'hormones œstrogènes et surtout celui de certains fœtus non traités, contaminés par de faibles quantités d'hormone œstrogène ayant vraisemblablement diffusé à travers les parois du sac amniotique d'autres fœtus de la même portée qui avaient reçu une injection d'œstradiol (4); dans ces derniers cas, l'examen histologique m'a montré que les mamelons de ces fœtus non injectés, sont devenus saillants, que l'invagination épidermique ne s'était pas formée, ou qu'elle était tout à fait rudimentaire et que, souvent, l'ébauche mammaire était bien développée (photographie E).

Ces mamelons saillants, sans invagination circulaire épidermique, se sont donc développés suivant un mode différent de celui des Muridés; et, par leur nouveau mode de développement et leur morphologie générale, ils se rapprochent beaucoup des mamelons des fœtus d'autres espèces (du cobaye par exemple et de nombreux Monodephes); il est donc possible de modifier, par une action hormonale (œstrogène), le mode spécifique de développement intra-utérin du mamelon de la Souris; et l'on est aussi conduit à se demander si, chez les espèces chez lesquelles les mamelons des fœtus s'hypertrophient et deviennent saillants, une faible stimulation œstrogène (peut-être en provenance du liquide amniotique) ne serait pas la cause du soulèvement du mamelon pendant la vie intra-utérine (5).

D'autre part, chez les fœtus de Souris qui ont été traités par des doses plus élevées d'hormone œstrogène, on trouve souvent (4), (6), à terme, à l'emplacement des ébauches mammaires, des cavités plus ou moins profondes bordées par un épithélium épais, de type épidermique (photographie F); ces cavités mammaires (cœlomastes), ayant pris naissance sous l'effet œstrogène, correspondent à une malformation du mamelon et de la mamelle; leur structure est à rapprocher, en partie, de celle des « mamelons invaginés »; on peut ainsi envisager que dans la genèse de divers types d'endothélie, une action hormonale œstrogène soit intervenue.

---

(5) Des facteurs constitutionnels (morphologie) et la constitution chimique du mésenchyme de l'aire mammaire doivent, en outre, intervenir dans ces différences interspécifiques du développement du mamelon.

(6) A. Raynaud et J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 963.

BIOLOGIE. — *Action de l'ingestion de poudre de thyroïde sur la multiplication cellulaire dans l'encéphale des têtards de* Rana temporaria. Note (*) de M. **Raoul Michel May** et Mme **Hélène Mugard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'un de nous [May ([1])] a montré que l'implantation dans la chambre antérieure de l'œil de Souris adultes de thyroïde de Souriceau nouveau-né, placée pendant environ 24 h à 6-7° dans une solution d'hydrate de chloral à 0,05 %, provoque en quelques jours une infiltration du derme cornéen et, dans son épithélium antérieur, une réaction phlycténulaire, puis une ulcération ou une hyperplasie, une transformation mucoïde partielle et des proliférations qui peuvent aboutir à la formation d'importants globes épithéliaux ou cornés. Toutes ces transformations de la cornée sont durables, pouvant se retrouver plus de deux mois après la greffe. Or nous nous sommes demandé si l'action particulièrement irritante de la thyroïde est due :

1° à une absorption élective du chloral par la colloïde des follicules ou même à sa combinaison avec lui, suivie d'un dégagement progressif du chloral, lors de la dégradation des follicules thyroïdiens, ou bien

2° à ce que la thyroïde ajouterait une action perturbatrice propre qui se surajouterait à l'action du chloral.

Afin d'essayer de projeter quelque clarté sur cette question nous avons entrepris d'alimenter des organismes uniquement avec de la poudre de thyroïde. Notre choix s'est porté sur des têtards de la Grenouille *Rana temporaria* que nous avons nourris exclusivement avec de la poudre de thyroïde de Chien. Les têtards ne survivent que 6 à 7 jours. Or l'examen de leurs coupes nous a montré des anomalies du nombre des mitoses uniquement dans certaines régions de l'encéphale.

Il est curieux de constater que depuis les expériences de Gudernatsch ([2]) sur l'effet de la thyroïde dans la croissance des têtards, et malgré les nombreuses recherches qui ont été faites dans ce domaine, très peu d'entre elles ont trait aux modifications du système nerveux central.

Seul Tusques ([3]) a démontré l'action de la thyroxine en solution très étendue (10^{-7}) sur des têtards de *Rana esculenta*. Il a obtenu en 5 ou 6 jours des modifications très importantes du système nerveux.

1° Chez les têtards nourris avec de la poudre de thyroïde nous avons, dans les hémisphères cérébraux, pour une moyenne de 100 μ, respecti-

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) *Bull. Biol. France et Belg.*, 85, 1951, p. 305.

([2]) *Arch. f. Entwmech.*, 33, 1912, p. 457.

([3]) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 245, 332, 380.

vement 140 et 152 mitoses. Pour les têtards nourris avec de la thyroïde dans du chloral, nous avons respectivement 144 mitoses, 111 mitoses (chloral 0,05 %), 167, 116 et 147 (chloral 0,025 %) et 130 mitoses (chloral 0,0125 %). Le taux du chloral n'influe donc en rien sur l'action mitogénétique de la thyroïde.

D'autre part les têtards nourris avec de la poudre de foie ou de chloral à 0,1 % montrent au maximum 20 mitoses par 100 μ. Les têtards nourris avec de la laitue seule n'en montrent pas du tout, tandis qu'avec de la laitue dans du chloral à 0,025% ils montrent un maximum de 7 mitoses par 100 μ.

La différence entre les têtards nourris avec de la thyroïde et ceux nourris avec de la poudre de foie ou de la laitue est éclatante : 111 à 167 mitoses contre 0 à 20 mitoses.

2° Chaque région des hémisphères cérébraux : antérieure, moyenne ou postérieure, a son taux mitogénétique propre. Exprimé en pour-cent de la moyenne par coupe nous trouvons, dans les cas d'alimentation avec de la poudre de thyroïde seule, 12 à 18 % pour la région antérieure, 15 à 25 % pour la région moyenne et 40 à 60 % pour la région postérieure. Ces pourcentages ne varient guère lorsque la poudre de thyroïde se trouve dans du chloral. Il est de plus remarquable qu'il reste encore semblable dans le faible nombre de mitoses que l'on trouve chez les animaux témoins, qu'ils soient nourris avec de la poudre de foie (20 à 30 % pour la région antérieure, 20 à 30 % pour la région moyenne, 60 % pour la région postérieure) ou avec de la laitue (chiffres respectifs : 10, 40, 50 %).

Il ressort clairement que le taux mitogénétique d'une région donnée des hémisphères cérébraux reste constant, que ces mitoses soient très nombreuses ou qu'elles le soient peu : la thyroïde exacerbe donc un potentiel mitogénétique latent. Nous retrouvons des résultats comparables dans le diencéphale et dans les lobes optiques où l'on voit toujours une exacerbation mitotique due à la poudre de thyroïde. Mais, dans le diencéphale, c'est dans la région antérieure que l'on trouve toujours le plus de mitoses, avec un nombre moindre dans la région postérieure, et le plus faible dans la région moyenne. Par contre les lobes optiques montrent une distribution mitotique comparable à celle des hémisphères cérébraux : maximale dans la région postérieure et minimale dans la région antérieure.

Les résultats que nous venons de citer montrent que l'alimentation réduite uniquement à de la poudre de thyroïde de Chien a un effet mitogénétique indubitable sur les centres nerveux de têtards de *Rana temporaria*. Cette action ne se fait pas au hasard, mais est une exacerbation du potentiel mitogénétique normal dans les différentes régions de chaque partie de l'encéphale. Nous savons que dans le cas de greffons thyroïdiens

normaux il n'y a aucune action locale de la thyroïde [May ([4])], mais lorsque ceux-ci sont imprégnés de chloral il semble bien que leurs cellules soient fortement altérées ou tuées et qu'alors peut jouer localement l'action mitogénétique de la substance thyroïdienne. L'action de cette substance est nécessairement limitée dans le cas de greffons, mais est plus puissante lorsque l'alimentation la renouvelle constamment. L'action excitatrice des mitoses, exercée par la thyroïde, est donc nettement mise en valeur lorsque, nous éloignant de son action métabolique normale, nous l'utilisons, soit sous forme de greffons altérés par une substance toxique comme le chloral, soit à l'état de poudre, où ses éléments sont également fortement dégradés.

BIOLOGIE. — *Remarques sur la morphologie et la biologie de quelques larves de* Bathysciinæ cavernicoles. Note (*) de Mlle **Sylvie Glaçon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les larves de *Speonomus* (Coléoptères), obtenues au Laboratoire à partir d'élevages, nous ont montré l'existence de deux types morphologiquement distincts, dont la biologie révèle par ailleurs des différences importantes. Celles-ci, toutefois, n'en permettent pas moins d'apercevoir des transitions.

1. Morphologie. — Le premier type morphologique est représenté par les larves déjà connues du genre *Speonomus* et décrites (R. Jeannel) ([1]) : *Speonomus delarouzeei* F., *Sp. infernus* D., *Sp. oberthüri* J., *Sp. mazarredoi* Utr., *Sp. bourgoini* J., *Sp. sioberi* Coif.

Le deuxième type appartient aux espèces dont les larves encore ignorées dans la nature ont pu être connues après élevages. Tel est le cas de *Speonomus longicornis* S., *Sp. pyrenaeus* Lesp. (larves décrites) ([2]), *Sp. piochardi* Ab., *Sp. stygius* D., *Sp. diecki* S., *Sp. abeillei* S.

2. Biologie. — *a. Cycle évolutif de la larve de* Speonomus delarouzeei *F.* — Le cycle biologique larvaire de *Speonomus delarouzeei* F. comprend deux périodes distinctes : 1° une *période active* où mis à part le temps passé dans une logette « *provisoire* » à l'occasion de la première mue (10 jours), la larve mène une vie libre et se nourrit. Elle se termine lors de la construction d'une deuxième logette (*définitive*). Sa durée varie de 50 à 65 jours; 2° une *période de diapause* caractérisée par la claus-

---

([4]) *Arch. de Biol.*, 44, 1933, p. 149; *Bull. d'Histol. Appl.*, 24, 1947, p. 135.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) *Arch. Zool. Exp. et gen.*, 5e série, 1, 1909; *Ibid.*, 5e série, 7, 1911; *Notes biologiques*, 1, 1947.

([2]) S. Glaçon, *Notes Biospéologiques*, 7, 1953.

tration, l'absence d'alimentation et de mue larvaire (3). Sa durée varie de 90 à 120 jours.

b. Cycle évolutif de la larve de Speonomus longicornis *S.* (4). — La larve nouveau-née mène une vie libre relativement très courte, de quelques heures à quelques jours. Puis elle construit une logette et entre en diapause, sans s'être alimentée.

c. Comparaison entre les deux types larvaires. — Conclusions. — Chacun des cycles évolutifs ci-dessus correspondent à un type morphologique défini (*delarouzeei* ou *longicornis*).

Rappelons dans le tableau suivant les caractéristiques de chacun d'eux et examinons-les en détail.

	Prise d'aliments.	Mue.	Vie libre.	Construction de logette provisoire.	Construction de logette définitive.
Type *delarouzeei*........	présente	une mue	assez longue	présente	présente
Type *longicornis*........	absente	pas de mue	très brève	absente	présente

Nourriture. — Seule la larve de *Sp. delarouzeei* F. s'alimente. Mais cette alimentation est limitée à la 1re période active (avant la mue) et à quelques jours de la 2e période active; soit, au total, à 30 jours [20 jours (1re période) + 10 jours (2e période)], c'est-à-dire à la moitié de la vie active larvaire (30 jours sur 60 jours) et au 1/5e de la vie larvaire totale (30 jours sur 160 jours). Autrement dit, la période alimentaire des larves du type *Sp. delarouzeei* se caractérise par sa brièveté.

Mues larvaires. — La larve de *Sp. longicornis* ne mue pas, celle de *Sp. delarouzeei* mue, mais l'on n'observe qu'*une seule* mue larvaire avant la nymphose, alors qu'en général chez les Coléoptères, le nombre normal des mues est de *trois*.

La réduction de la période alimentaire et du nombre des mues larvaires paraît caractériser l'évolution de ces Cavernicoles, laquelle semble atteindre son terme chez le type *Sp. longicornis*.

Vie libre et construction de logette. — D'autre part, on remarque que la larve de *Sp. delarouzeei* passe plus de la moitié de sa vie larvaire en logette : 10 jours (logette « provisoire ») + 100 jours (logette « définitive ») = 110 jours/160 jours. Celle de *Sp. longicornis* y passe la quasi-totalité de son existence.

Or il est intéressant de noter que, d'une part, il arrive que la larve de *Sp. delarouzeei* ne construise pas de logette « provisoire » et effectue sa mue larvaire en gardant une vie libre jusqu'à la mise en logette « défi-

(3) L'absence de mue larvaire est contrôlée par la technique des marques colorées. Il n'y aurait donc que deux stades larvaires.

(4) S. Glaçon, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2443; 238, 1954, p. 398.

nitive » et que, d'autre part, dans certains cas, elle construise au contraire une ou plusieurs logettes immédiatement après la naissance. Celles-ci servent de « gîte »; notamment les larves y apportent leurs proies avant de les dévorer. Toute la première période active jusqu'à la mue se passe donc parfois en logette.

Cette variabilité du comportement individuel dans le type *Sp. delarouzeei* est à signaler car il aide peut-être à comprendre la signification des logettes, notamment de la logette « provisoire ».

D'un point de vue général, on notera que la construction d'une logette paraît propre aux *Bathysciinæ* Cavernicoles puisqu'elle s'observe : 1° chez toutes les larves de *Speonomus* du type *Sp. longicornis*, que nous avons étudiées (*stygius, diecki, piochardi, pyrenæus, abeillei*, etc.); 2° chez celle de l'*Antrocharis querilhaci* L. dont la morphologie est très semblable à celle de *Sp. longicornis*; 3° chez celle de *Bathysciola schiödtei grandis* F. qui est du type *Sp. delarouzeei.*

BIOLOGIE. — *Sur la « régénération directe » des pattes au cours du développement post-embryonnaire chez le Phasme femelle* (Clonopsis gallica *Charp.*). Note (*) de M. **André Voy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de la vie larvaire, la croissance génératrice totale d'un membre est fonction, d'une part de la valeur de la régénération initiale, d'autre part du nombre des stades. Chez *Clonopsis gallica* Charp. au terme de la vie larvaire, et, dans les conditions les plus favorables, le membre régénéré est sensiblement plus court que la patte intacte symétrique.

La vie post-embryonnaire du Phasme femelle (*Clonopsis gallica* Charp.) comporte 5 mues délimitant 4 âges larvaires ([1]). La croissance linéaire montre, comme chez *Carausius morosus* Br. ([2]), l'existence de deux phases La phase « larvaire » porte sur les 3 premiers âges tandis que la phase « pré-imaginale » ne s'étend que sur le dernier. D'autre part, la croissance pondérale, au cours des âges successifs montre, pour chacun d'eux, l'existence des 3 périodes : post-exuviale, moyenne et pré-exuviale ([3]).

1. Pouvoir régénérateur. — Il a été étudié sur plus de 200 individus. de même origine, élevés dans des conditions bien déterminées, depuis l'éclosion jusqu'à la mue imaginale.

a. Phase larvaire. — Au cours de chacun des 3 âges, la patte antérieure droite a été amputée tous les jours par autotomie à la suture trochantéro-

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(1) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 251.

(2) *Ibid.*, 232, 1951, p. 894.

(3) *Ibid.*, 233, 1951, p. 209.

fémorale, provoquée par section ou brûlure dans le 1/3 proximal du fémur; elle se produisait soit immédiatement, soit 24 h plus tard.

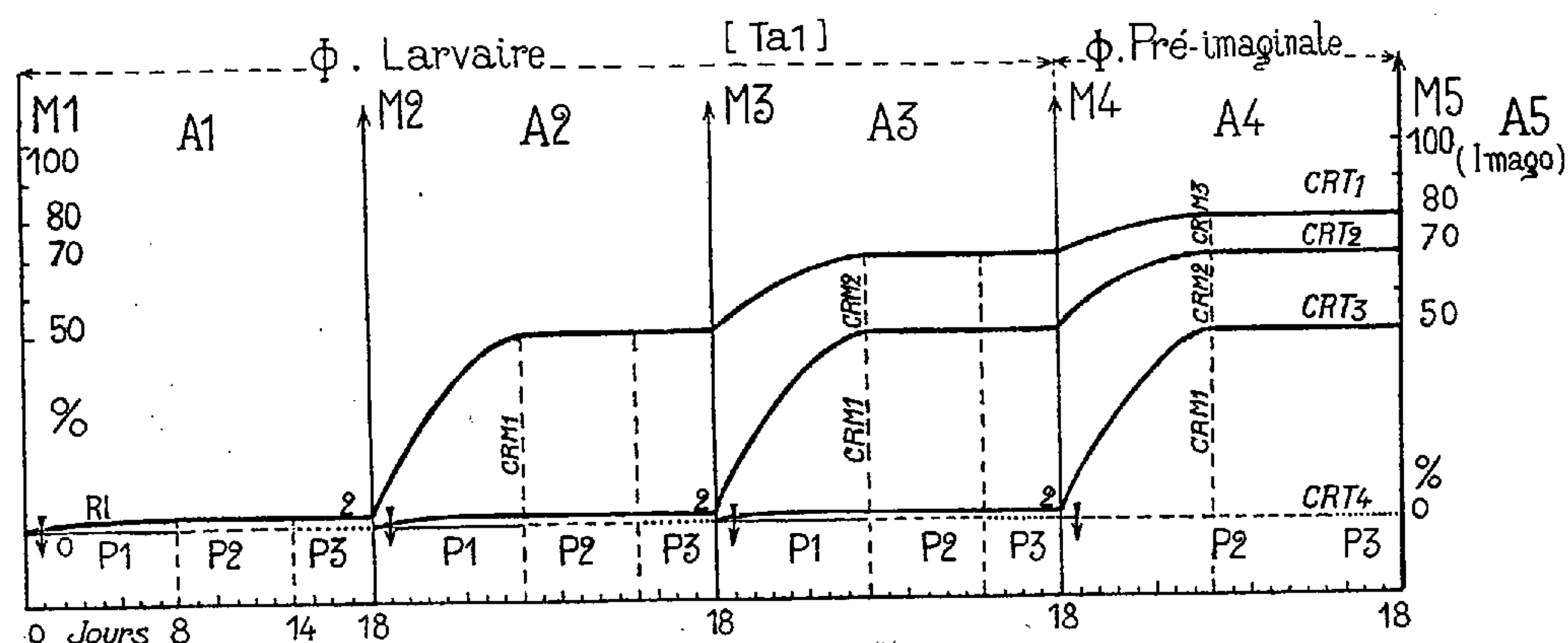
Première période. — Lorsque la patte a été amputée au cours des 8 premiers jours de l'intermue, l'exuviation suivante évagine un minuscule régénérat, indivis, ne dépassant pas 2 % de la longueur de la patte intacte symétrique, mais pourvu d'une griffe terminale d'autant plus nette que l'amputation a été plus précoce. La « régénération initiale » montre donc une valeur beaucoup plus faible que chez *C. morosus* (4).

Deuxième période. — Lorsque l'amputation a été effectuée entre le 8e et le 14e jours de l'intermue, l'exuviation suivante n'extériorise qu'un moignon à trochanter présentant une cicatrice convexe sous laquelle s'est développé un blastème.

Troisième période. — Enfin, si les amputations se situent dans les 3 à 4 jours précédant l'exuviation (pour une intermue de 18 jours), la mue ne libère qu'un moignon à suture obturée par un caillot sanguin. Les résultats restent identiques pour les trois premiers stades larvaires.

b. Phase pré-imaginale. — Une série d'amputations pratiquées chaque jour, au cours du 4e stade, ont donné les résultats suivants : on n'a jamais observé de trace de régénérat, même dans le cas le plus favorable (1re période); seule s'est produite, à la mue imaginale, la cicatrisation caractéristique de la 2e période. La 3e période reste identique à celle de la phase larvaire. Donc, au 4e âge, la « régénération initiale » est nulle.

2. Croissance régénératrice (*voir* tableau et figure). — Elle a été suivie systématiquement, depuis l'éclosion jusqu'à la mue imaginale, sur plus de 200 individus. La 2e mue suivant l'amputation pratiquée au



début de la 1re période du stade précédent, libère une patte atypique à tarse tétramère, de longueur comparable, quel que soit l'âge larvaire

(4) *Ibid.*, 236, 1953, p. 2447.

considéré, y compris le stade pré-imaginal. Cette « croissance régénératrice » diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'âge au début duquel a été pratiquée l'amputation. Comme chez *C. morosus*, les basitarse et prétarse se reconstituent le plus vite, les articles intermédiaires (2e et 4e), comme les fémur et tibia, ne dépassent pas 60 à 80 % de leur longueur normale. La hanche et le trochanter subissent le phénomène de morphallaxie régressive à mesure que l'on s'éloigne de l'époque de l'amputation. Alors que chez *C. morosus*, les basitarse, prétarse atteignent jusqu'à 110 % de leur longueur normale, chez *C. gallica*, ils se reconstituent à peine intégralement, car les 3 intermues nécessaires à cet effet, dans le cas le plus favorable (amputation à l'éclosion) sont juste retrouvées.

Croissance régénératrice totale des différents articles.

Autotomie à	M 1	M 2	M 3	M 4
C. R. T. à	M 5	M 5	M 5	M 5
Hanche	90 %	90 %	72 %	55 %
Trochanter	90	90	70	52
Niveau de l'amputation.				
Fémur	60 %	60 %	22 %	0 %
Tibia	61	60	21	0
Tarse (1er article)	80	70	50	0
» (2e »)	80	60	35	0
» (3e »)	0	0	0	0
» (4e »)	100	100	80	0

Croissance régénératrice totale. — Graphique dans le cas du 1er article du tarse (tal), au cours de la phase larvaire (A 1 + A 2 + A 3) et de la phase pré-imaginale (A 4).

A 1, A 2, A 3, A 4, A 5, 1er, 2e, 3e, 4e âges larvaires et Imago. M 1, M 2, M 3, M 4, M 5, 1re à 5e mues. P 1, P 2, P 3, 1re, 2e, 3e périodes de l'intermue. R I, Régénération initiale. CRM 1, CRM 2, CRM 3, Croissance régénératrice maxima après 1, 2, 3, 4 mues. CRT 1, CRT 2, CRT 3, CRT 4, Croissance régénératrice totale depuis la 1re, 2e, 3e et 4e mues.

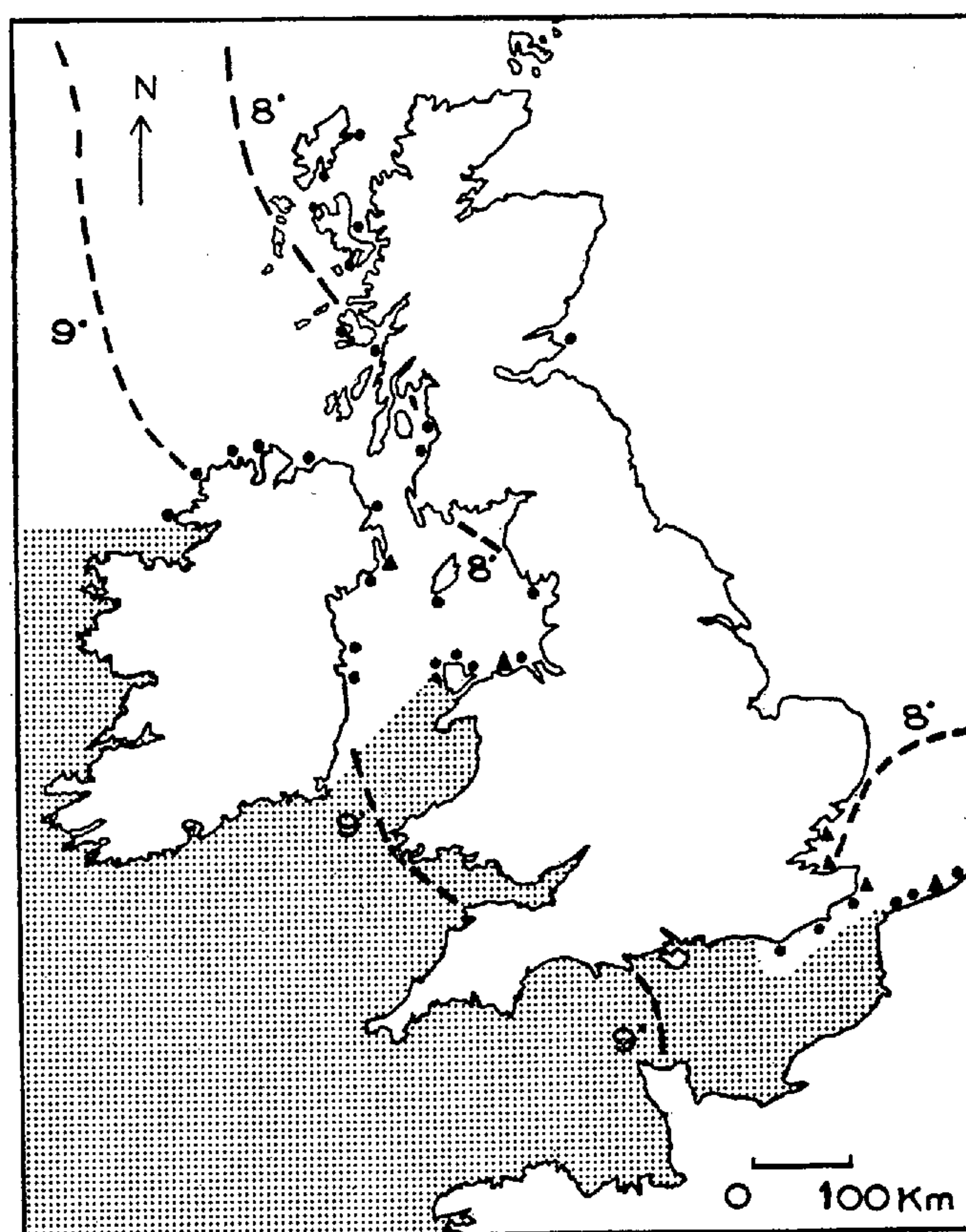
BIOLOGIE MARINE. — *Limite nordique de l'extention d'un Crustacé marin de la faune lusitanienne,* Sphæroma serratum. Note de M. **Henri Hoestlandt**, présentée par M. Louis Fage.

Des recherches personnelles effectuées de 1952 à 1954 sur les côtes d'Irlande, d'Écosse, du Pays de Galles, du Sud de l'Angleterre, du Nord de la France et de la Belgique, ainsi que l'examen de spécimens reçus ou l'apport de renseignements précis [1], permettent de tracer la limite nordique de répartition d'un Isopode marin de la faune lusitanienne, *Sphæroma serratum* Fabricius.

---

[1] Divers naturalistes d'Irlande, de Grande-Bretagne, d'Allemagne et du Danemark, m'ont permis de compléter cette documentation.

Sur la carte reproduite ici, la surface pointillée correspond à la distribution de *S. serratum*. Cette espèce atteint en Irlande la baie de Donegal (54°40′ lat. N.), dans la mer d'Irlande, le Sud de l'île d'Anglesey, et dans la Manche, le West-Sussex et le Boulonnais. Contrairement à des affirmations antérieures, *S. serratum* manque sur les côtes d'Écosse, du Nord du Pays de Galles, du Kent et de l'Est de l'Angleterre (les stations inven-



toriées récemment, sans succès, sont représentées sur la figure par des cercles noirs). Cette espèce manque également à l'Est du Boulonnais, soit dans les enrochements des ports français ou belges, soit dans les blocs rocheux d'Helgoland ou de la côte danoise. Des indications plus précises sur sa distribution nordique seront publiées prochainement, mais on peut, dès maintenant, affirmer que *S. serratum*, limité à l'océan Atlantique ou à la Manche, ne pénètre pas en mer du Nord. Une espèce très voisine, également lusitanienne, *Sphæroma monodi*, récemment décrite ([2]), a une aire

---

([2]) C. Bocquet, H. Hoestlandt et C. Levi, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1864.

de répartition nordique plus étendue : elle atteint la région de Belfast, le Nord du Pays de Galles et pénètre en mer du Nord (côtes belge et anglaise) (triangles noirs de la figure). Puisque *S. monodi* était autrefois identifié à *S. serratum*, la limite nordique de cette seconde espèce était inexactement déplacée vers le Nord-Est.

Sur l'ensemble des côtes Nord-Ouest de l'Europe, la distribution de *S. serratum* semble dépendre principalement de la température. En effet, l'extension nordique de ce Sphérome, telle qu'elle est maintenant définie, correspond à l'étalement des eaux atlantiques superficielles chaudes qui viennent de l'Ouest-Sud-Ouest. On ne peut objecter que *S. serratum* manque sur les côtes du Kent alors que les côtes du Boulonnais l'abritent, car, dans le détroit du Pas-de-Calais, les eaux froides de la mer du Nord longent la côte anglaise sans atteindre nettement la côte boulonnaise qui fait face aux eaux chaudes de l'Ouest.

L'examen des ovaires de femelles, prises durant le début de l'année 1954 dans le Boulonnais, prouve une nette accélération de la croissance des oocytes au cours du mois d'avril. En effet, ces oocytes mesurent 369 μ de longueur le 4 mars, pour passer à 385 le 6 avril, à 545 le 3 mai, à 753 le 3 juin. On peut se demander si le métabolisme correspondant à cette accélération de croissance n'exige pas, en avril, un minimum de température. L'examen des cartes mensuelles de température des eaux superficielles de l'Atlantique et de la mer du Nord montre que c'est principalement durant le mois d'avril que la correspondance entre isothermes et limite nordique d'extension de *S. serratum* est la plus satisfaisante. Sur la figure, les isothermes de 8 et de 9° C en avril sont tracés en traits hachurés (moyenne des années 1889-1900 et 1915-1939) ([3]). Il semble donc qu'une température égale ou légèrement inférieure à 9° C en avril soit nécessaire à la reproduction de l'espèce. Une relation entre température et évolution ovarienne est déjà connue chez des Amphipodes ([4]).

En résumé, la distinction entre *Sphæroma serratum* et *S. monodi* permet de localiser avec plus de précision la limite nordique de la première espèce. *S. serratum* est un élément de la faune lusitanienne qui, grâce aux courants chauds de l'influx atlantique, peut atteindre la côte Nord-Est d'Irlande et s'étendre sur une partie des côtes de la Manche; mais il ne parvient pas sur les côtes de la mer du Nord. Une température minima de 9° C en avril, probablement nécessaire à la croissance des oocytes, semble être le principal facteur qui limite l'extension de cette espèce vers le Nord.

([3]) *Meteorological Office Air Ministry*, London, 1949.

([4]) P. Enequist, *Zoologiska Bidrag från Uppsala*, 28, 1949, p. 297-348.

BIOGÉOGRAPHIE. — *La répartition en altitude des Éphémères de la faune de France.* Note (*) de M[lle] **Marie-Louise Verrier**, présentée par M. Louis Fage.

En composant le volume de la faune des Éphémères de la France, j'ai trouvé remarquable l'abondance et la variété de ces Insectes dans les régions montagneuses, par opposition aux régions de plaine. Dans l'état actuel de nos connaissances, les Éphémères de l'ensemble de la France se répartissent en 75 espèces et 29 genres (compte non tenu des larves dont on ne connaît pas encore les imagos correspondants). Les principales régions montagneuses comptent 61 espèces et 27 genres (*Ephemera*, *Polymitarcis*, *Potamanthus*, *Habroleptoïdes*, *Thraulus*, *Ephemerella*, *Chitonophora*, *Torleya*, *Oligoneuriella*, *Cænis*, *Eurycænis*, *Rhitrogena*, *Iron*, *Ecdyonurus*, *Heptagenia*, *Epeorus*, *Bætis*, *Cœlon*, *Procloeon*, *Centroptilum*, *Siphlonurus*, *Ameletus*, *Leptophlebia*, *Paraleotophlebia*, *Habrophlebia*, *Choroterpes* et *Prosopistoma*.

Dans les Vosges, selon E. Hubault et Baudot, on compte 15 genres et 21 espèces. Dans les Alpes, d'après les travaux de L. Léger, A. Dorier, M. Gauthier, Et. Hubault et des recherches personnelles, existent 20 genres et 26 espèces. Dans le Massif Central, j'ai trouvé les représentants de 23 genres et 27 espèces, et dans les Pyrénées, 21 genres et 24 espèces.

Les observations sur le Jura sont encore trop fragmentaires pour qu'il soit possible d'établir des relevés tels que ceux des autres régions, mais ces observations montrent bien des analogies entre la faune du Jura, des Vosges et des Alpes de basse et moyenne altitudes.

Toutes les régions montagneuses de France présentent des faunes très comparables. Cependant le genre *Iron* paraît spécial aux Alpes, *Ameletus* aux Vosges; *Oligoneuriella* est plus répandu dans le Massif Central et les Vosges que dans les Alpes et les Pyrénées; les stations de *Procloeon* et de *Thraulus* sont plus nombreuses dans le Massif Central, les *Siphlonurus* plus répandus dans les Pyrénées qu'ailleurs; dans le Massif Central ce genre n'a été signalé que dans la bordure Nord-Ouest.

Quant à la répartition en altitude, la comparaison des tableaux dressés par Hubault pour la faune des Vosges, des listes établies par A. Dorier et M. Gauthier pour la faune des Alpes, de mes observations sur les Éphémères du Massif Central et de mes recherches personnelles ou en collaboration avec H. Bertrand, sur les Éphémères des Pyrénées, conduit aux constatations suivantes :

La répartition se présente avec les mêmes caractères généraux dans

(*) Séance du 31 janvier 1955.

les différents massifs montagneux, c'est-à-dire que l'on retrouve les mêmes associations d'espèces. Seuls varient les niveaux où se situent ces associations.

Dans les eaux courantes, près des sources, aux plus hautes altitudes, au-dessus de 1500 m dans les Alpes et les Pyrénées, de 1200 m dans le Massif Central, dominent les formes nageuses du type *Bætis* (*B. alpinus* Pict. et *B. gemellus* Eat.) et *Habroleptoïdes*, puis les formes nageuses, associées à des formes pétricoles (*Rhitrogena*, *Epeorus*, *Ecdyonurus*) et quelques *Ephemerella*.

De 1500 à 700 m dans les Alpes et les Pyrénées, de 1000 à 500 m dans le Massif Central, les formes nageuses *Habroleptoïdes* et *Bætis* restent nombreuses, mais les *Bætis* des types *rhodani* Pict., *vernus* Curt. et *pumilus* Burm. commencent à apparaître. Les formes pétricoles sont plus nombreuses ainsi que les *Ephemerella* et les *Choroterpes* et *Paraleptophlebia* deviennent de plus en plus abondants, principalement dans le Massif Central à mesure que l'altitude diminue.

Au-dessous de 700 m dans les Alpes et les Pyrénées, de 500 m dans le Massif Central, avec une faune riche en Baetidés et en Ecdyonuridés, on observe des *Oligoneuriella*, des *Potamanthus*, des *Torleya* et des *Leptophlebia*.

Ainsi, dans tous les massifs montagneux, la faune des Éphémères des eaux courantes présente une variété d'espèces beaucoup plus grande aux basses et moyennes altitudes qu'aux altitudes plus élevées.

La faune des eaux stagnantes, par contre, ne varie pas sensiblement avec l'altitude. On trouve dans les lacs d'Auvergne, de 900 à 1200 m d'altitude, une faune comparable à celle des lacs des Pyrénées situés aux environs de 2 000 m. Cette faune est constituée principalement par les *Proclœon*, les *Cænis*, les *Thraulus*. Elle est beaucoup plus pauvre que la faune des torrents.

La répartition des imagos, à vie très courte et à déplacements très limités, est superposée à celle des larves.

Parmi les facteurs qui interviennent dans la répartition des larves des lacs, la température et la concentration en oxygène dissous (qui sont étroitement liées), jouent un rôle prépondérant. Dans les eaux courantes ces deux facteurs interviennent aussi, mais ils sont souvent dominés par le facteur vitesse du courant, de nombreuses espèces ayant un rhéotropisme positif très net. Ce fait, que j'ai maintes fois constaté chez les Éphémères, a été récemment étendu par A. Dorier et F. Vaillant à l'ensemble de la faune des torrents.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'oxydation de l'acide octanoïque en présence d'adrénaline, par les homogénats de foie de Rat.* Note (*) de M[me] **Louise Harel-Ceddaha**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans un homogénat de foie additionné d'acide octanoïque, l'extra-oxygène consommé en présence d'adrénaline correspond bien à une augmentation de l'oxydation d'acide octanoïque en corps cétoniques. L'acide acétoacétique tend à s'accumuler dans le milieu, la formation d'acide oxalacétique, nécessaire à son introduction dans le cycle de Krebs, n'étant pas catalysée par l'hormone.

Dans une publication antérieure ([1]) nous avons montré que l'adrénaline ne modifie pas la respiration endogène d'un homogénat de foie de Rat, mais augmente la consommation d'extra-oxygène résultant de l'adjonction d'acide octanoïque comme substrat. Il importait en raison de l'intérêt que présente cette constatation, dont nous ne pouvons discuter ici, de pouvoir affirmer que l'augmentation de consommation de O_2 est bien liée à une oxydation accrue de l'acide octanoïque. Dans ce but nous avons réalisé des expériences dans lesquelles l'octanoate restant et les corps cétoniques accumulés dans le milieu sont dosés en fin d'expérience. Les conditions réalisées pour ces recherches sont rigoureusement les mêmes que celles indiquées dans la précédente Note ([1]). L'homogénat de foie à 10 % est dilué au tiers, du fait de l'adjonction des divers réactifs. La concentration de l'octanoate de soude dans le milieu est 0,001 mol, celle de l'adrénaline de 5.10^{-8} g.

Méthodes utilisées. — L'acide octanoïque restant dans la fiole de Warburg à la fin de l'expérience est dosé sous forme d'octanoate d'argent par la méthode néphélométrique de Lehninger et Smith, légèrement modifiée par nous. Cette méthode étant précise entre 3 et 9 μ/mol, nous avons dû opérer ici sur des prises non de 1 cm^3, mais de 3 cm^3 d'homogénat, le volume des autres réactifs étant lui-même multiplié par 3. La quantité d'acide octanoïque restant après 15 mn d'action de l'homogénat en présence d'adrénaline se trouvait ainsi suffisante pour permettre un dosage précis. Les corps cétoniques sont dosés par la technique de Weichselbaum et Somogyi dans laquelle après déprotéinisation, ils sont oxydés en CO_2 + acétone, par le bichromate acide; après distillation, l'acétone est estimée par iodométrie.

Résultats obtenus. — I. *Extra-oxygène consommé et acide octanoïque disparu.* — 1° En l'*absence d'adrénaline* l'extra-oxygène consommé par l'homogénat en présence d'octanoate est beaucoup plus faible que celui

(*) Séance du 31 janvier 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2114.

qui correspondrait à l'oxydation de l'octanoate jusqu'au stade acide acétique ou acide acétoacétique (3 mol d'O_2 par molécule de ce substrat). Ceci peut s'expliquer par plusieurs hypothèses, la seule nous semblant en accord avec les faits observés, est que l'octanoate diminue la respiration endogène de l'homogénat et que le calcul de l'extra-oxygène correspondant à l'acide octanoïque oxydé comporte de ce fait une erreur en moins. Elle explique que dans quelques cas S (respiration en présence de l'acide octanoïque) se trouve être inférieur à T (respiration endogène) et permet de comprendre notamment les résultats publiés par Kennedy et Lehninger [2] sur les modalités de l'oxydation des acides gras en fonction de la longueur de la chaîne (mitochondries isolées) [3].

2° En *présence d'adrénaline*, non seulement il y a augmentation de l'octanoate disparu (20 % en moyenne), mais l'extra-oxygène consommé (S-T) est ici suffisant pour l'oxydation en radicaux acétyle ou acide acétoacétique; tout se passe comme si, en présence d'adrénaline qui en catalyse l'oxydation, l'octanoate ne se comportait plus en inhibiteur de la respiration endogène.

II. *Rapport acétoacétate formé/octanoate disparu.* — Si tout l'acide octanoïque disparu se retrouvait sous forme de corps cétoniques, ce rapport serait égal à 2. (Quelques-uns des résultats obtenus figurent sur le tableau.)

N° des homogénats.	Adré-naline concentrée 5.10^{-8}.	Octa-noate oxydé (μ/mol) (1).	Acide acéto-acétique formé (μ/mol) (2).	Rapport $\frac{(2)}{(1)}$.	Extra octanoate oxydé (1').	Extra acide acéto-acétique (2').	Rapport $\frac{(2')}{(1')}$.
1	0	5,2	5,1	0,98	–	–	–
	+	6,0	7,4	1,23	0,8	2,3	2,8
2	0	5,0	4,7	0,94	–	–	–
	+	6,0	7,0	1,16	1,0	2,3	2,3
3	0	4,9	6,10	1,24	–	–	–
	+	5,9	8,0	1,33	1,0	1,0	1,9
4	0	6,3	6,20	0,98	–	–	–
	+	8,4	9,20	1,09	2,1	3	1,4

1° En l'*absence d'adrénaline* le rapport est voisin de 1, c'est-à-dire que la moitié des radicaux acétyle formés au cours de la β-oxydation se condense sous forme d'Acétyl-CoA avec l'acide oxalacétique provenant du métabolisme endogène et entre ainsi dans le cycle citrique de Krebs.

2° En *présence d'adrénaline* le rapport est plus élevé de 10 à 20 %.

---

[2] *J. Biol. Chem.*, **185**, 1950, p. 275.

[3] Les résultats que nous avons obtenus sur les mitochondries isolées seront publiés ultérieurement.

Mais si l'on tient compte uniquement des excès d'octanoate disparu et d'acétoacétate formé, du fait de la présence de l'hormone, alors le rapport se rapproche de 2, c'est-à-dire que les radicaux acétyle formés en excès se condensent sous forme d'acétoacétate parce que l'adrénaline n'ayant pas catalysé la formation d'oxalacétate, ils ne peuvent entrer dans le cycle de Krebs.

Les expériences faites en présence de malate (générateur d'oxalacétate) confirment ces résultats: il n'y a plus augmentation de l'acétoacétate formé et si l'on en rajoute, il disparaît rapidement.

Conclusion. — Dans un homogénat de foie de Rat, l'adrénaline catalyse la β-oxydation de l'acide octanoïque. Le rapport acétoacétate formé/octanoate disparu augmente. L'adrénaline ne catalysant pas la formation d'oxalacétate, les radicaux acétyle ne peuvent s'unir à lui pour entrer dans le cycle de Krebs; ils se condensent en acétoacétate.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'hydrolyse diastasique d'un mélange de substrats.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude de l'hydrolyse d'un mélange de substrats par un milieu fermentaire révèle de profondes divergences entre le cas où les substrats sont tributaires d'un enzyme unique et celui où leur dédoublement est le fait de ferments distincts. On peut donc dissocier, dans une liqueur fermentaire donnée, les actions des divers enzymes spécifiques qu'elle renferme.

L'étude de l'hydrolyse diastasique d'un mélange de substrats présente différents cas, selon que ces substrats sont tributaires du même enzyme agissant sur chacun d'eux de la même façon en scindant des liaisons identiques, ou qu'il s'agit de la rupture de liaisons différentes exigeant l'intervention de ferments distincts.

Nous donnerons ici les résultats relatifs à l' « Invertase concentrate » (à 1/10000e en volume) mise en présence du saccharose et du raffinose, séparés ou mélangés et à la taka-diastase (à 1 g %) agissant séparément sur le saccharose, le raffinose, le maltose et sur les mélanges saccharose + raffinose, saccharose + maltose. Les substrats, seuls ou mélangés, sont à des concentrations moléculaires égales : 2 (saccharose), 3,47 (raffinose), 2,1 (maltose) en grammes pour 100.

Les pouvoirs fixateurs (en grammes pour 100) sont, pour l' « Invertase », de 1,22 (saccharose) et 2,04 (raffinose); pour la taka-diastase de 1,34 (saccharose), 2,37 (raffinose), 1,47 (maltose). Les hydrolyses, effectuées à 20° et à pH 5,5 sont suivies au polarimètre.

A. — « *Invertase concentrate* » à 1/10 000.

I. Saccharose; II. Raffinose; III. Saccharose + Raffinose.

Temps (1/2 h).	Déviations polarimétriques (en degrés) pour l = 2 dm. I.	II.	III.
0	2,66	7,20	9,86
1	2,36	7,08	9,54
2	2,04	6,98	9,20
3	1,72	6,86	8,88
4	1,40	6,74	8,54
5	1,12	6,64	8,20
6	0,88	6,50	7,86
7	0,68	6,38	7,52
8	0,52	6,26	7,18
9	0,40	6,12	6,88
10	0,30	6,00	6,64
12	0,14	5,76	6,26
14	–	5,58	5,96
16	−0,08	5,44	5,74

B. — *Taka-diastase Parke et Davis*, à 1 g ‰.

I. Saccharose; II. Maltose; III. Raffinose;
IV. Saccharose + Maltose; V. Saccharose + Raffinose.

Temps (h).	Déviations polarimétriques (en degrés) pour l = 2 dm. I.	II.	III	IV.	V.
0	3,44	6,48	8,00	9,14	10,66
1	3,32	6,44	7,94	8,96	10,52
2	3,18	6,38	7,88	8,78	10,36
3	3,04	6,34	7,80	8,62	10,20
4	2,90	6,30	7,74	8,44	10,04
5	2,78	6,24	7,68	8,26	9,90
6	2,64	6,20	7,62	8,06	9,74
7	2,50	6,16	7,54	7,88	9,58
8	2,36	6,10	7,48	7,68	9,44
9	2,24	6,06	7,42	7,52	9,28
10	2,14	6,02	7,36	7,38	9,12
12	1,98	5,92	7,22	7,14	8,82
24	1,30	5,46	6,80	6,00	7,82
28	1,12	5,32	6,72	5,66	7,58
48	0,50	5,08	6,44	4,80	6,74

L'examen du tableau A montre, d'une part, que la vitesse d'hydrolyse du mélange saccharose + raffinose est inférieure à la somme des vitesses d'hydrolyse des substrats pris séparément, d'autre part que les durées des phases d'ordre o sont de 2 h (saccharose), de 6 h (raffinose), de 4 h (mélange). Or, sur les 2°,68 parcourus en 4 h par le plan de polarisation de la lumière pour le mélange, la fraction imputable à l'hydrolyse du raffinose est évidemment inférieure à 0°,96, amplitude correspondant à l'hydrolyse, pendant ce même temps, du raffinose pris isolément; il en résulte donc, en ce qui concerne le saccharose, une rotation supérieure à 1°,72 surpassant l'amplitude 1°,26 de la phase d'ordre o pour le saccharose seul. Ces deux faits : vitesse d'hydrolyse du

mélange moindre que la somme des vitesses pour les substrats pris isolément; allongement, dans le mélange, de la phase d'ordre o s'expliquent aisément par le partage entre saccharose et raffinose de l'enzyme spécifique scindant la liaison fructose-glucose.

La comparaison des colonnes I, III et V du tableau B conduit à des conclusions analogues pour la taka-diastase, la fructosaccharase qu'elle contient se partageant entre le saccharose et le raffinose dont elle détache le fructose. Les choses sont bien différentes en ce qui concerne le mélange saccharose + maltose (colonnes I, II et IV); la vitesse d'hydrolyse est, pour le mélange, la somme des vitesses de dédoublement des deux substrats pris isolément et la phase d'ordre o prend fin après 8 h, aussi bien dans le mélange que dans la solution contenant le seul saccharose. Ces faits ne sauraient surprendre, le dédoublement du saccharose et celui du maltose exigeant deux enzymes distincts, fructosaccharase et maltase agissant indépendamment l'un de l'autre.

Il semble qu'on ait là une méthode simple d'analyse biochimique d'un milieu diastasique plus ou moins complexe, permettant de mettre en évidence l'action des enzymes spécifiques qu'il renferme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Apparition de pigments anthocyaniques : test d'activité des antibiotiques sur la plantule de radis.* Note de MM. **Georges Netien** et **Jean Lacharme**, transmise par M. Maurice Javillier.

L'action inhibitrice sur la chlorophyllogénèse des plantes due à un certain nombre d'antibiotiques, a fait l'objet de recherches [H. von Euler (1), H. Schöpfer (2), M. Signol (3), G. Netien (4)]. Au cours d'expériences portant sur le comportement des pigments acétonosolubles en fonction de différentes doses d'antibiotiques, des observations nous ont montré que les plantules de radis traitées par les antibiotiques (streptomycine et dihydrostreptomycine, chloromycétine, auréomycine et terramycine), présentaient une coloration rouge orangé sous et sur le pourtour des feuilles cotylédonnaires, ainsi que sur la partie terminale de l'axe hypocotylé due à la présence de pigments anthocyaniques. Cette coloration était d'autant plus intense que la graine avait été traitée par des concentrations plus élevées d'antibiotiques. La présente Note, relate nos observations.

Protocole expérimental. — Les graines de radis sont trempées pendant 24 h,

(1) *Ark. f. Kem. miner. géol.*, 27 A, 1947, n° 17.
(2) W. H. Schöpfer et coll., *Act. Soc. Hel. Sc. Nat.*, 131, 1951, p. 148.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 263.
(4) *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1337.

dans des solutions de terramycine (chl.) aux concentrations pondérales : 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} et 10^{-7}; ainsi que des graines témoins dans l'eau ordinaire. Après lavage, ces graines sont placées sur coton imbibé d'eau. L'expérience est arrêtée le huitième jour.

Nous avons étudié les variations quantitatives des pigments anthocyaniques et des pigments acétonosolubles, ces derniers ayant fait l'objet d'une étude qualitative par chromatographie sur papier.

Pigments acétonosolubles. — L'extraction est réalisée, sur les feuilles fraîches broyées au mortier, à l'aide d'acétone mis par fractions jusqu'à complète extraction des pigments; les solutions sont ensuite ajustées à un titre, poids frais/solvant, identique, et dosées colorimétriquement avec un électrophotomètre (écran transmission maximum 6 400 Å). Au témoin pris comme solution étalon pour le dosage colorimétrique, est attribuée la valeur 100. (Les résultats sont groupés dans le tableau ci-après.)

L'étude qualitative de ces pigments, par chromatographie sur papier Durieux n° 147 suivant la technique indiquée par Bauer, après développement en chambre froide à 4° C et examen en lumière du jour et en lumière de Wood, montre que les xanthophylles et les carotènes ne sont pas altérés aux doses de terramycine employées. Par contre, les chlorophylles ont complètement disparu à 10^{-4}. Le chromatogramme laisse apparaître à 10^{-5} une tache de chlorophylle β mais non de chlorophylle α. Les autres concentrations présentent un chromatogramme identique à celui du témoin.

Pigments anthocyaniques. — L'extraction est faite sur la plantule fraîche, à l'acide chlorhydrique N/1 (coloration rouge orangé en milieu acide, violette en milieu neutre et verte en milieu alcalin). Les pigments en milieu chlorhydrique sont ajustés à un titre comparable et dosés comparativement au témoin avec un électrophotomètre (écran transmission maximum 5 200 Å).

Le résultat du dosage des pigments est exprimé dans le tableau suivant :

	Pigments	
	acétonosolubles.	anthocyaniques.
Témoin	100	100
10^{-7}	100	125
10^{-6}	73	141
10^{-5}	26	207
10^{-4}	8	227

La formation des pigments anthocyaniques est nettement activée sous l'action de la terramycine, d'autant plus, que les concentrations d'antibiotiques sont plus élevées. Cette action n'est pas spécifique de la seule terramycine; elle a été constatée avec tous les antibiotiques cités précédemment.

Il est intéressant de rapprocher les courbes de variation des pigments acétonosolubles et anthocyaniques en fonction du taux de terramycine auquel

les graines ont été soumises. Ces deux courbes présentent une évolution inverse : à une diminution de formation des pigments acétonosolubles correspond une augmentation des anthocyanosides. Nous obtenons avec les antibiotiques des effets comparables à ceux provoqués par les nitrates, les glucides ou le froid sur la formation des anthocyanes. Il est fort probable que ce phénomène a pour cause un blocage à un certain niveau d'un système enzymatique de la plantule. Nous avons pensé qu'un tel changement pouvait provoquer une différence dans le potentiel d'oxydoréduction des tissus.

Nous avons mis en présence les éléments cellulaires par un broyage en solution tampon phosphates. Le potentiel de ce broyat est pris au potentiomètre (électrodes Pt/ClHg). Ce potentiel évolue, traduisant notamment les réactions enzymatiques du broyat. La courbe représentant ce potentiel tend vers une limite atteinte au bout de 70 à 90 mn ; l'allure générale de ces courbes nous a paru intéressante. En effet, celles-ci sont semblables au témoin pour les différentes concentrations, à l'exception de 10^{-4}, nous trouvons dans ce cas une courbe évoluant plus lentement vers une limite supérieure à celle trouvée pour les autres concentrations. Les valeurs du rH dans le temps, sont toujours supérieures à celles des broyats appartenant au témoin et aux concentrations 10^{-5}, 10^{-6} et 10^{-7}, ce qui traduit une activité réactionnelle dans le broyat moins rapide pour les plantules traitées par la terramycine à la concentration de 10^{-4}. Ce résultat semble bien confirmer qu'un blocage possible d'un système enzymatique puisse provoquer une déviation du métabolisme qui se traduirait notamment par l'apparition de pigments anthocyaniques.

En résumé, l'action d'antibiotiques (terramycine) sur la plantule de radis se traduit par une déficience dans la chlorophyllogénèse, et par l'apparition, suivant la concentration, de pigments anthocyaniques. Cette relation nous paraît constituer un nouveau test d'activité de ces substances.

MICROBIOLOGIE. — *Sur deux variantes culturales spontanées de* Salmonella typhi. Note (*) de MM. **Pierre Nicolle**, **André Jude** et **Léon Le Minor** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël

Certaines souches de *S. typhi* subissent dans les milieux de conservation une variation qui se manifeste par « l'aspect bicolore » de la culture et le phénomène des «surcolonies ». La variante d'irisation bleue est plus stable et ses colonies sont plus larges. La variante d'irisation jaune a une longévité plus grande. Elle peut être considérée comme une forme de quiescence ou de résistance du bacille typhique.

Certaines souches de *S. typhi* assez récemment isolées et conservées

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(1) Avec la collaboration technique de Mme J. Brault.

depuis quelques mois à + 4° C sur milieu de Dorset ou en culot de gélose, lorsqu'elles sont repiquées, puis ensemencées largement sur milieu gélosé à 1,5 g % (peptone Vaillant 5 B, 0,5 g %; NaCl = 0,5 g %) donnent en 18 à 20 h à 37° une culture en couche continue présentant à la transillumination oblique et pour une même incidence un *aspect bicolore* : certaines colonies prennent une irisation bleue et d'autres une irisation jaune. Les colonies « bleues » ou Bl, lorsqu'elles ne sont pas très nombreuses, se distinguent, par leur relief, de la couche homogène formée par la variante « jaune » ou J (*surcolonies*).

1. *Variantes bleue et jaune.* — Par repiquage de colonies isolées, on peut obtenir, au moins pour les premières subcultures, une variante Bl pure et une variante J pure.

a. Les colonies J sont toujours moins larges que les colonies Bl. Mais leurs dimensions sont, dans une certaine mesure, fonction de l'abondance des colonies Bl sur la même plaque : plus les colonies Bl sont nombreuses, plus les colonies J sont proportionnellement petites.

b. Les deux variétés de colonies sont très irisées, mais de façon différente. L'irisation atteint son intensité la plus grande pour les colonies J lorsque le rayon visuel est perpendiculaire à la surface d'ensemencement (irisation « basse »), et pour les colonies Bl lorsque le rayon visuel forme avec la normale un angle de 30° ouvert vers le haut (irisation « haute »). Les colonies Bl doivent être distinguées des colonies bleues non irisées que nous avons précédemment décrites [2] et qui sont dépourvues d'antigène Vi.

c. La variante Bl ensemencée en milieux liquides donne souvent un trouble plus rapide et plus marqué que la variante J placée dans les mêmes conditions.

d. La variante Bl a une longévité moindre. Après séjour à + 4° C pendant une quinzaine de jours, les colonies J repiquées sur gélose ou en eau peptonée se développent aussi abondamment qu'au premier jour; au contraire, pour les mêmes délais, les repiquages des colonies Bl restent parfois stériles.

e. Les subcultures des colonies Bl et des colonies J donnent les réactions du même type bactériophagique Vi. Cependant les colonies Bl présentent une sensibilité plus grande (lyse totale et plages plus grandes) que les colonies J (lyse avec culture secondaire et plages plus petites).

f. Au cours des repiquages en série, la variante B_1 est stable. La variante J au contraire donne rapidement naissance à des colonies Bl de plus en plus nombreuses. Par ce procédé, on peut donc reconstituer

(2) P. Nicolle, A. Jude et L. Le Minor, *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 572.

le phénomène de la variation J → Bl, mais non le phénomène inverse Bl → J qui doit se produire dans les milieux de conservation. Si les repiquages sont trop nombreux, on pourra observer une autre variation : transformation des colonies Vi_{+} en colonies $Vi_{\pm}$ et en colonies Vi . Ces dernières ne sont pas irisées.

g. Les caractères fermentatifs des deux variantes sur le xylose et l'arabinose (biotypes de Kristensen) sont identiques.

h. Les deux variantes diffèrent dans leur constitution antigénique et dans leur virulence pour la Souris. Ces différences feront l'objet d'une étude ultérieure.

2. *Reconstitution des phénomènes de la culture bicolore et des surcolonies.* — En ensemençant un mélange en proportions déterminées des deux variantes (Bl $<$ J) sur gélose, on obtient à nouveau les phénomènes de la culture bicolore et des surcolonies.

3. *Antagonisme entre les variantes* Bl *et* J. — En présence d'une culture abondante de la variante J, la variante Bl n'est pas très gênée dans son développement, même si ses colonies sont peu nombreuses : chacune d'elles se développe distinctement dans la couche continue de la variante J (surcolonies). Il n'en est pas de même pour la variante J qui est beaucoup plus inhibée par la variante Bl (pas de surcolonies J dans une culture B_1 continue, et colonies J de plus en plus petites à mesure qu'elles se développent plus près d'une culture abondante de la variante Bl).

4. *Conclusions.* — Les modalités d'apparition et de transformation de la variante J, ainsi que certains de ses caractères (en particulier sa longévité) permettent de penser qu'il s'agit d'une forme de quiescence ou de résistance du bacille typhique en culture. En effet, elle prend naissance dans les milieux de conservation et elle tend à disparaître au cours des repiquages répétés lorsque l'environnement redevient favorable à la croissance du germe.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission nommée à cet effet présente deux listes de savants qui pourraient être élus aux deux premières des places d'Associés étrangers récemment créées.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 8 décembre 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Girard*, Action comparée des acides tartriques droit, inactif et racémique sur les oxydes d'antimoine et de bismuth :

Page 1640, 18e ligne, *au lieu de* ne peut fixer une seconde molécule d'acide tartrique et fournit ainsi..., *lire* ne peut fixer une seconde molécule d'acide tartrique et fournir ainsi....

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances du mois de janvier 1955.

Traité de géodésie. T. I. *Triangulations*. Fasc. 2 : *Calcul de la triangulation*. T. II. *Astronomie géodésique de position*, par Pierre Tardi et Georges Laclavère. Deuxième édition entièrement refondue. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 2 vol. 25 cm.

Le système du monde. Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic. T. VI, par Pierre Duhem, publié avec le concours du Centre national de la Recherche scientifique. Paris, Hermann, 1954; 1 vol. 25 cm.

Direction générale des mines et services géologiques. Mémoires des Services géologiques du Portugal. Mémoire n° 1 (nouvelle série). *Les mastodontes miocènes du Portugal*, par Frédéric-Marie Bergougnioux, Georges Zbyszewski et F. Crouzel. Lisbonne, 1953; 1 vol. 33,5 cm.

The american ephemeris and nautical almanac for the year 1956. Washington, United States Government printing office, 1954; 1 vol. 25 cm.

The solar system analysed, by F. C. Attwood, with Diagrammatic Illustrations. Auckland, The Dawson Printing Company Ltd, 1947; 1 vol. 19 cm.

Ministerio de agricultura. Instituto investigaciones veterinarias. Universidad de Chile. *Vida de los Pecos en aguas chilenas*, por Guillermo Mann F., Santiago de Chile, 1954, 1 vol. 26 cm.

Extraits du *Bulletin économique*. Institut océanographique *de l'Indochine*. Contribution n° 1. *Notice sur le chalutage français en Indochine*. Contribution n° 3. *L'industrie du Nuoc-Mam au Cambodge*, par Romain Lafont. Saïgon, 2 fasc. 27 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société zoologique de France*. T. LXXIV, 1949, n°s 4-5. Contrib. n° 2. *Observations sur le* Gonodactylus Strigatus Hansen (Crustacé stomatopode), par Raoul Serène. Contrib. n° 6. *Sur la circulation d'eau à la surface du corps des stomatopodes*, par Raoul Serène; 2 fasc. 24,5 cm.

Extraits du *Bulletin du Muséum*, 2e série. T. XXII, n° 3, 1950. Contrib. n° 4. *Cas de malformations chez les Stomatopodes*, par Raoul Serène. N° 5, 1950. Contrib. n° 5. *Deux nouvelles espèces Indo-pacifiques de Stomatopodes*, par Raoul Serène; 2 fasc. 24 cm.

L'Institut océanographique de l'Indochine en 1951, par Raoul Serène. Contrib. n° 7; 1 fasc. 21 cm.

Institut océanographique de Nhatrang. Contrib. n° 8. *Études sur les techniques de pêche du Viet-Nam*, par Raoul Serène. Extrait du *Bulletin de la Société des études indochinoises*. Nouvelle série. T. XXVII, n° 1, 1952; 1 vol. 27,5 cm.

Id. Contrib. n° 9. *Contribution à l'étude des invertébrés de la faune marine benthique de l'Indochine*, par Constantin Dawydoff. Extrait du *Bulletin biologique de la France et de la Belgique*. Supplément XXXVII, 1952; 1 vol. 25 cm.

Les espèces du genre Scylla à Nhatrang (Viet-Nam), par RAOUL SERÈNE. Extrait de *Section II of Proceedings of Indo-Pacific fisheries Council*, 1951. Madras, Diocesan Press; 1 fasc. 24,5 cm.

Haut Commissariat de France pour l'Indochine. Institut océanographique de l'Indochine. 43[e] note. *Rapport sur le fonctionnement de l'Institut océanographique de l'Indochine pendant les années* 1938-1947, par PIERRE CHEVEY et RAOUL SERÈNE. 44[e] note. *Résultats des pêches planctoniques effectuées par l'Institut océanographique de l'Indochine à Nhatrang. Période* 1938-1942, par RAOUL SERÈNE. Nhatrang, Station maritime de Cauda; 2 fasc. 27 cm.

Annuaire pour l'an 1955 publié par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 20 cm.

Le Troisième Cœlacanthe. Historique. Éléments d'écologie. Morphologie externe. Documents divers, par JACQUES MILLOT. *Le Naturaliste Malgache*. Premier supplément, 1954; 1 fasc. 33 cm × 27 cm (présenté par M. R. Courrier).

Sur quelques espèces rares de Brachyures (leucosidæ) *de l'Indo-Pacifique*, par RAOUL SERÈNE. Contribution n° 11 tiré de *Treubia*. Vol. XXII. Part. 3, p. 453-499. 15 juillet 1954; Institut océanographique de Nhatrang; 1 fasc. 30 cm.

Mémoires de l'Institut océanographique de Nhatrang. 8[e] Mémoire : *Observations biologiques sur les Stomatopodes*, par RAOUL SERÈNE. Institut océanographique de Nhatrang, Viet-Nam, 1954 ; 1 fasc. 28 cm.

Conseil d'administration. Deuxième réunion. Institut océanographique de Nhatrang, Rapport du Directeur. Réunion du 12 mars 1953. Exemplaire n° 18; 1 fasc. 31 cm.

Union radioscientifique internationale. Rapport spécial. N° 1 : *Bruits radioélectriques solaires et galactiques*. N° 2 : *Les phénomènes de marée dans l'ionosphère*. N° 3 : *Les sources discrètes d'émission radioélectrique extra-terrestre*. Bruxelles, Secrétariat général de l'U. R. S. I. ; 1954; 3 fasc. 24 cm (présenté par M. Lejay).

V Congreso Venezolano de Ingenieria. Barquisimeto 1954. Colegio de Ingenieros de Venezuela. Publicaciones del Ministerio de obras publicas. Vol. I et II, 1954; 2 vol. 20 cm.

Analysis of Deformation. Tome II. *Experiment and Applied theory*, by KEITH SWAINGER. London, Chapman and Hall, 1954; 1 vol. 22 cm.

Questions de dynamique et d'équilibre dynamique. Recueil statique. Publication N° 1. Riga, Académie des Sciences de Lettonie, 1953. Section des sciences techniques; 1 vol. 23 cm.

Insectes de Lettonie, par J. P. TSINOVSKY, 1953; Académie des Sciences de Lettonie. Institut de Biologie, Riga. 1 vol. 23 cm.

Les migrations d'oiseaux dans la Russie d'Europe. Recueil des travaux de la conférence ornithologique 1951. Riga, 1953; 1 vol. 25 cm.

Importance des sels de cobalt et de cuivre dans l'alimentation des bestiaux, par JA M. BERZIN, Riga. Académie des Sciences de Lettonie. Institut zootechnique et d'hygiène zoologique, 1952; 1 vol. 25 cm.

Les asymétries normales du corps humain, par PIERRE A. VASSAL, in *Attitude*, 1954; 1 vol. 25 cm.

Fishes from the escambia River, Alabama and Florida, With ecologic and taxonomic notes, by REEVE M. BAILEY, HOWARD ELLIOTT WINN and C. LAVETT SMITH, in *The Academy of natural Sciences of Philadelphia*. Vol. CVI, 1954. University of Michigan; 1 fasc. 27,5 cm.

Comision nacional de astronomia. Publicacion nº 1. *Resultàdo de las observaciones del Paso de mercurio por Delante del disco solar del 14 de noviembre de 1953 effectuadas en Los observatorios españoles*, por José Mª Torraja, in *Vrania* num 237. Madrid, 1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Accademia di Scienze, Lettere e Arti di Modena. *La temperatura media diurna a Modena. Valori normali ed analisi statistica*, por Barbanti-Silva, C. Depietri. Societa tipographica modenese, 1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Mitosis and Meiosis in Luzula campestris DC, by Spencer W. Brown, in *University of California publications in Botany*. Vol. XXVII, nº 4. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1954; 1 fasc. 26 cm.

Extraits de *Astronomical Journal*, 58, nº 3, 1954 : *Accretion of matter by a satellite*, by Prabhu L. Bhatnagar and Fred L. Whipple, 59, nº 4, 1954 : *Night cloud coverage in the Southwest with reference to astronomical observing conditions*, by Harlan J. Smith and Richard E Mc Crosky. 59, nº 5, 1954 : *Is the origin of the solar system connected with the overall structure of the universe?*, by David Layzer. 59, nº 5, 1954 : *The eclipsing system ZZ Bootis*, by Sergei Gaposchkin, 59, nº 6, 1954 : *Photographic meteor orbits and Their distribution in space*, by Fred L. Whipple; 5 fasc. 26,5 cm.

Extrait de *The Physical Review*. Vol. XCIV, nº 3, 1954. *A model for Collision processes in Gases*. I. *Small amplitude processes in charged and neutral one-component Systems*, by P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, M. Krook. Massachusetts, Harvard University, 1953; 1 fasc. 26,5 cm.

High-altitude Winds by Meteor-train Photography, by William Liller, and Fred L. Whipple; 1 fasc. 25 cm.

Extrait de *Transactions of the international astronomical Union*. Vol. VIII, 1954 : *Commission des éclipses du Soleil*; 1 fasc. 25 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 FÉVRIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations provoquées dans une cheminée d'équilibre par une ouverture partielle succédant à une fermeture complète instantanée.* Note (*) de M. **LÉOPOLD ESCANDE**.

Les superpositions d'oscillations peuvent provoquer des descentes du plan d'eau particulièrement dangereuses dans le cas de chambres d'équilibre calculées pour des manœuvres isolées de prises de charge partielles.

Dans une Note récente ([1]), nous avons étudié le cas où une ouverture de o à Q_0 succède à une fermeture de Q_0 à o alors que les oscillations engendrées par cet arrêt brusque du débit ne sont pas encore amorties. En fait, si le déclenchement à pleine charge ne peut être évité, l'exploitant reste maître de limiter, dans une certaine mesure, les prises de charge d'une usine : pour cette raison, les chambres d'équilibre ne sont prévues, le plus souvent, que pour des manœuvres d'ouverture intéressant seulement une fraction du débit total. Nous avons envisagé ce cas et nous résumons, dans cette Note, les résultats que nous avons obtenus lorsqu'une ouverture de o à λQ_0 (avec λ égal à o,75, o,50 et o,25) succède à une fermeture de Q_0 à o, les manœuvres étant toujours considérées comme instantanées. Les notations correspondent toujours aux grandeurs relatives.

Nous avons constaté, comme précédemment pour $\lambda = 1$, que la plus forte descente $z'_{\lambda sd}$ est obtenue quand l'ouverture correspond au minimum de la courbe (z, v) relative à la fermeture initiale, point d'intersection de cette courbe et de la courbe $p(v)$ de la perte de charge. Nous avons ainsi déterminé $z'_{\lambda sd}$ pour diverses valeurs de la perte de charge p_0 dans le canal d'amenée et nous l'avons comparé, en posant

$$z'_{\lambda sd} = z_{\lambda ud} K'_{\lambda d}.$$

(*) Séance du 7 février 1955.

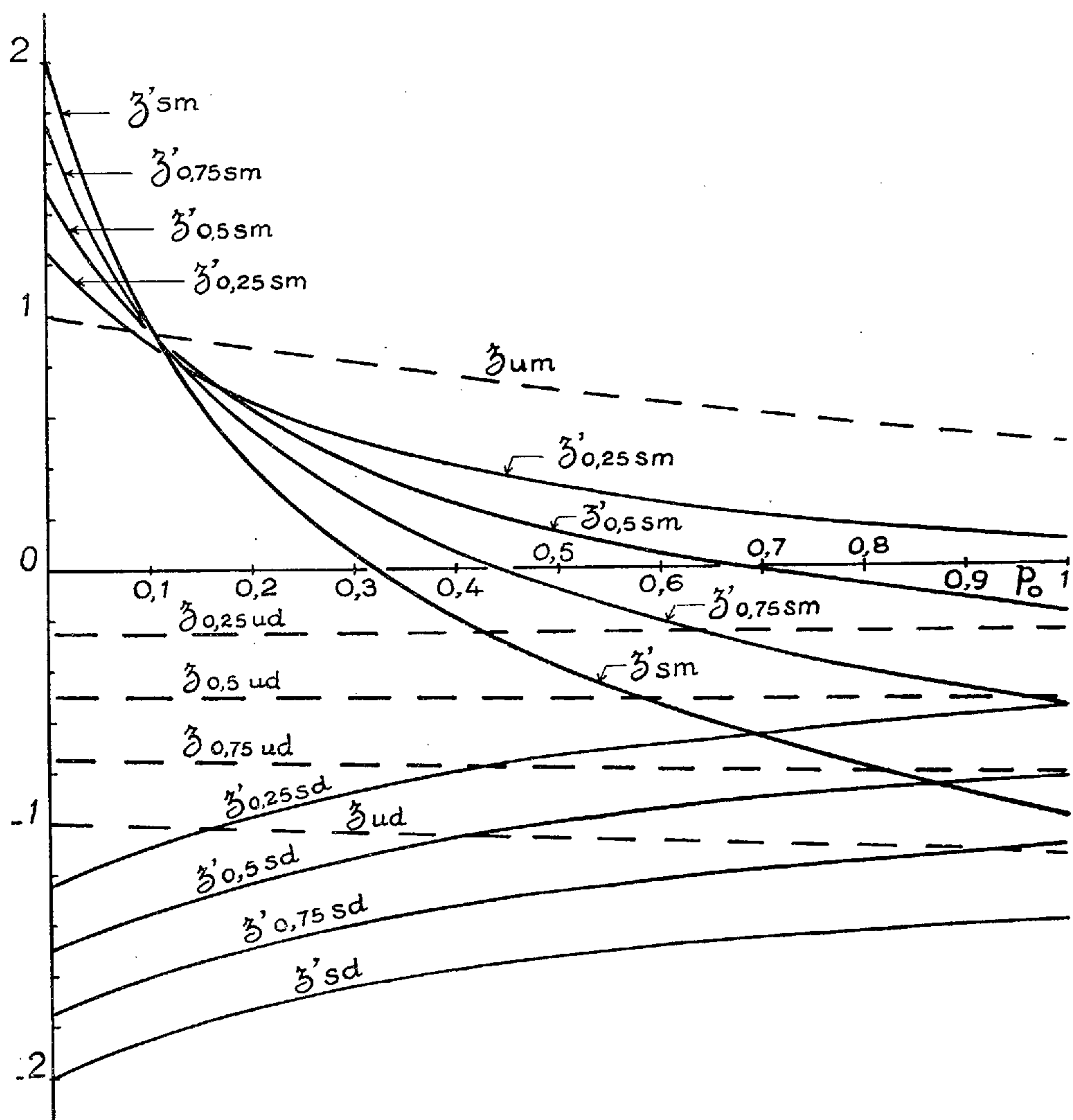
([1]) *Comptes rendus*, 240, 1954, p. 476.

à la cote minimum $z_{\lambda ud}$ atteinte par le plan d'eau dans la chambre d'équilibre à la suite d'une manœuvre isolée d'ouverture partielle, de o à λQ_0, intervenant à partir du repos.

Nous avons comparé également le maximum de la montée du niveau $z'_{\lambda sm}$, succédant à la descente $z'_{\lambda sd}$, à la montée maximum z_{um}, provoquée par le déclenchement initial (arrêt instantané de Q_0 à o à partir du régime permanent de débit Q_0), en posant

$$z'_{\lambda sm} = z_{um} K_{\lambda m}.$$

Les résultats obtenus sont fournis par la figure et le tableau.



On voit que, pour toutes les valeurs de λ et dans les limites de pertes de charge étudiées ($p_0 < 1$), $z'_{\lambda sd}$ est toujours supérieur, en valeur absolue, à $z_{\lambda ud}$, la majoration étant d'autant plus grande que λ et p_0 sont plus faibles.

	p_0	0.	0,1.	0,2.	0,4.	0,6.	0,8.	1.
	z_{um}	1.	0,935.	0,875.	0,755	0,65.	0,555.	0,475.
$\lambda = 0,25$	$z'_{0,25\,sd}$ ...	−1,25	−1,097	−0,97	−0,800	−0,697	−0,614	−0,561
	$z_{0,25\,ud}$ ...	−0,25	−0,252	−0,253	−0,254	−0,255	−0,257	−0,259
	$k'_{0,25\,d}$ ...	5	4,36	3,84	3,15	2,74	2,39	2,16
	$z'_{0,25\,sm}$ ...	1,25	0,885	0,654	0,400	0,249	0,158	0,09
	$k'_{0,25\,m}$ ...	1,25	0,945	0,747	0,530	0,383	0,285	0,189
$\lambda = 0,5$	$z'_{0,5\,sd}$	−1,5	−1,35	−1,227	−1,062	−0,963	−0,882	−0,836
	$z_{0,5\,ud}$	−0,5	−0,502	−0,506	−0,51	−0,516	−0,525	−0,533
	$k'_{0,5\,d}$	3	2,69	2,43	2,08	1,87	1,68	1,57
	$z'_{0,5\,sm}$	1,5	0,953	0,623	0,254	0,058	−0,081	−0,190
	$k'_{0,5\,m}$	1,5	1,02	0,712	0,336	0,089	−0,146	−0,4
$\lambda = 0,75$	$z'_{0,75\,sd}$ ...	−1,75	−1,603	−1,48	−1,328	−1,230	−1,152	−1,106
	$z_{0,75\,ud}$ ...	−0,75	−0,755	−0,762	−0,78	−0,79	−0,803	−0,82
	$k'_{0,75\,d}$	2,33	2,12	1,94	1,7	1,558	1,436	1,348
	$z'_{0,75\,sm}$ ...	1,75	0,98	0,547	0,06	−0,216	−0,404	−0,556
	$k'_{0,75\,m}$ ...	1,75	1,048	0,625	0,079	−0,332	−0,728	−1,17
$\lambda = 1$	z'_{sd}	−2	−1,848	−1,719	−1,580	−1,493	−1,437	−1,397
	z_{ud}	−1	−1,012	−1,025	−1,05	−1,075	−1,103	−1,15
	k'_{d}	2	1,828	1,677	1,503	1,389	1,302	1,215
	z'_{sm}	2	0,962	0,402	−0,192	−0,55	−0,787	−1
	k'_{m}	2	1,029	0,46	−0,254	−0,846	−1,420	−2,1

Par contre, sauf pour $p_0 < 0,12$, $z'_{\lambda sm}$ est toujours inférieur à z_{um}, l'écart croissant avec la valeur de λ.

Conclusion. — Dans le cas des chambres d'équilibre calculées pour des manœuvres d'ouverture partielles, une prise de charge, intervenant à la suite d'un déclenchement à plein débit, alors que les oscillations du plan d'eau ne sont pas calmées peut provoquer une descente du plan d'eau très supérieure à celle que donne une manœuvre isolée d'ouverture à partir du repos : ainsi pour $\lambda = 0,25$, le coefficient de majoration $k'_{0,25d}$ varie de 5 à 2,16 quand p_0 passe de 0 à 1.

FERROMAGNÉTISME. — *Relation entre la température d'un corps ferromagnétique et la chaleur dissipée à son intérieur par un champ alternatif.* Note de M. **Gustave Ribaud** et Mlle **Denise Bordier**.

Un corps ferromagnétique disposé dans un champ alternatif de fréquence élevée f s'échauffe sous le double effet des courants de Foucault et de l'hystérèse.

En ce qui concerne le premier échauffement, en admettant la perméabilité μ indépendante du champ, le calcul fournit aisément, pour la puissance W_f

dissipée, en tenant compte de l'expression de l'épaisseur de la couche de peau

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\rho}{\mu f}},$$

la valeur

$$W_f = \frac{H_{\text{eff}}^2}{8\pi}\,\pi\, dh\sqrt{\mu\rho f} \qquad (1)$$

(d, diamètre du cylindre; h, hauteur; ρ, résistivité).

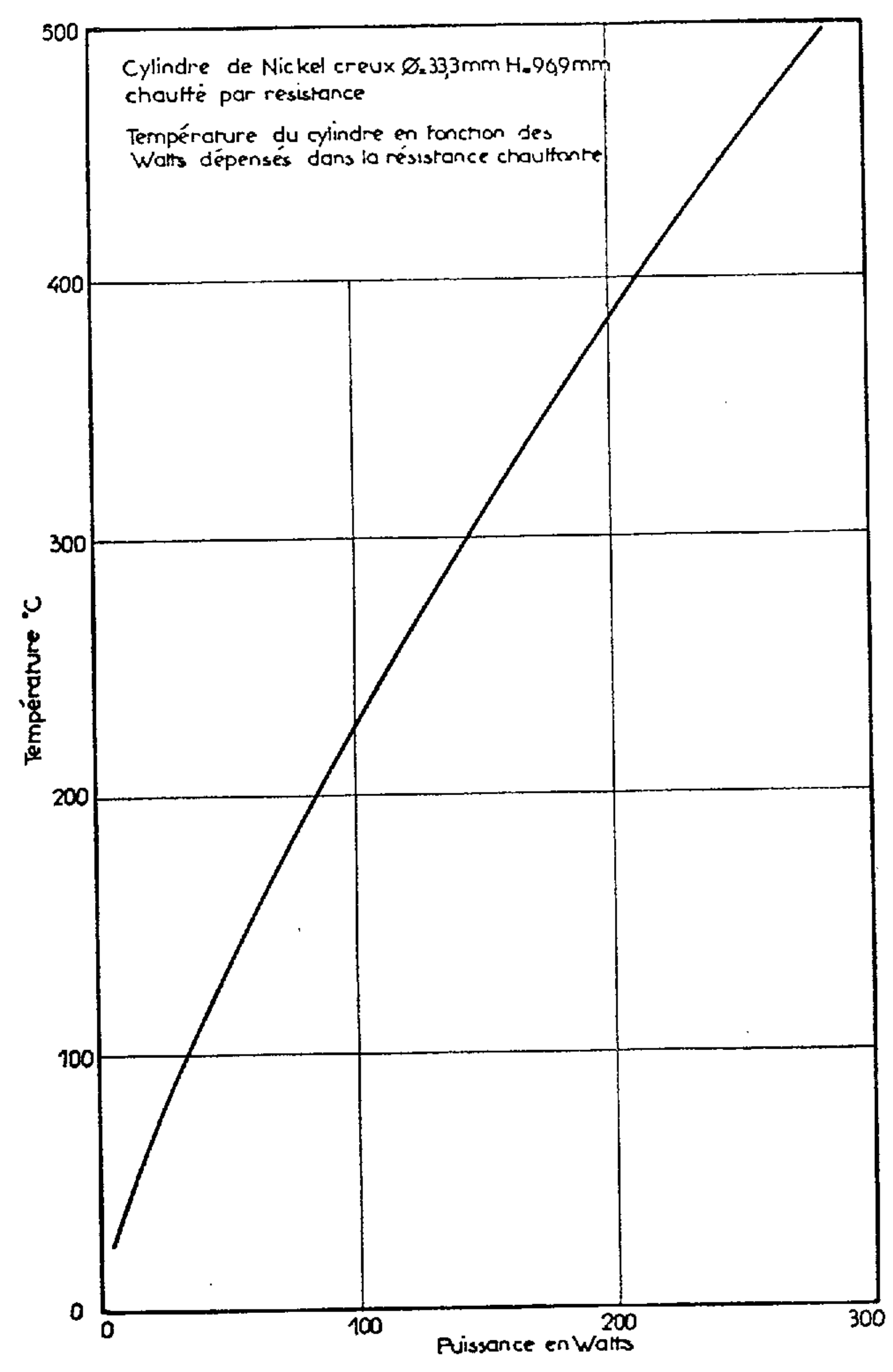


Fig. 1.

Quant à la chaleur dissipée par hystérèse, l'un de nous [1] a montré que sa valeur W_h est, par rapport à W_f, dans le rapport

$$\frac{W_h}{W_f} = \frac{2}{\pi}\,\frac{\text{aire du cycle}}{\text{aire du rectangle } H_m B_m}.$$

---

[1] G. Ribaud, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 788.

De nombreuses mesures au voisinage de la température ordinaire nous ont confirmé que, du moins pour des champs relativement peu élevés, l'énergie totale dissipée est bien proportionnelle au carré du champ et qu'il est raisonnable, dans les diverses représentations des phénomènes, de considérer la variable $W_{total}/I^2_{eff.}$

Il nous a paru intéressant, en dehors de toute théorie, de rechercher l'influence de la température sur la chaleur totale W dissipée. Dans ce but, nous avons utilisé la technique suivante.

L'échantillon cylindrique ($d = 3,3$ cm ; $h = 9,7$ cm) est évidé et porte à son intérieur une résistance chauffante ; son épaisseur est prise nettement supérieure à celle de la couche de peau. On le dispose à l'intérieur de l'enroulement d'un four à haute fréquence ($f = 470$ kHz).

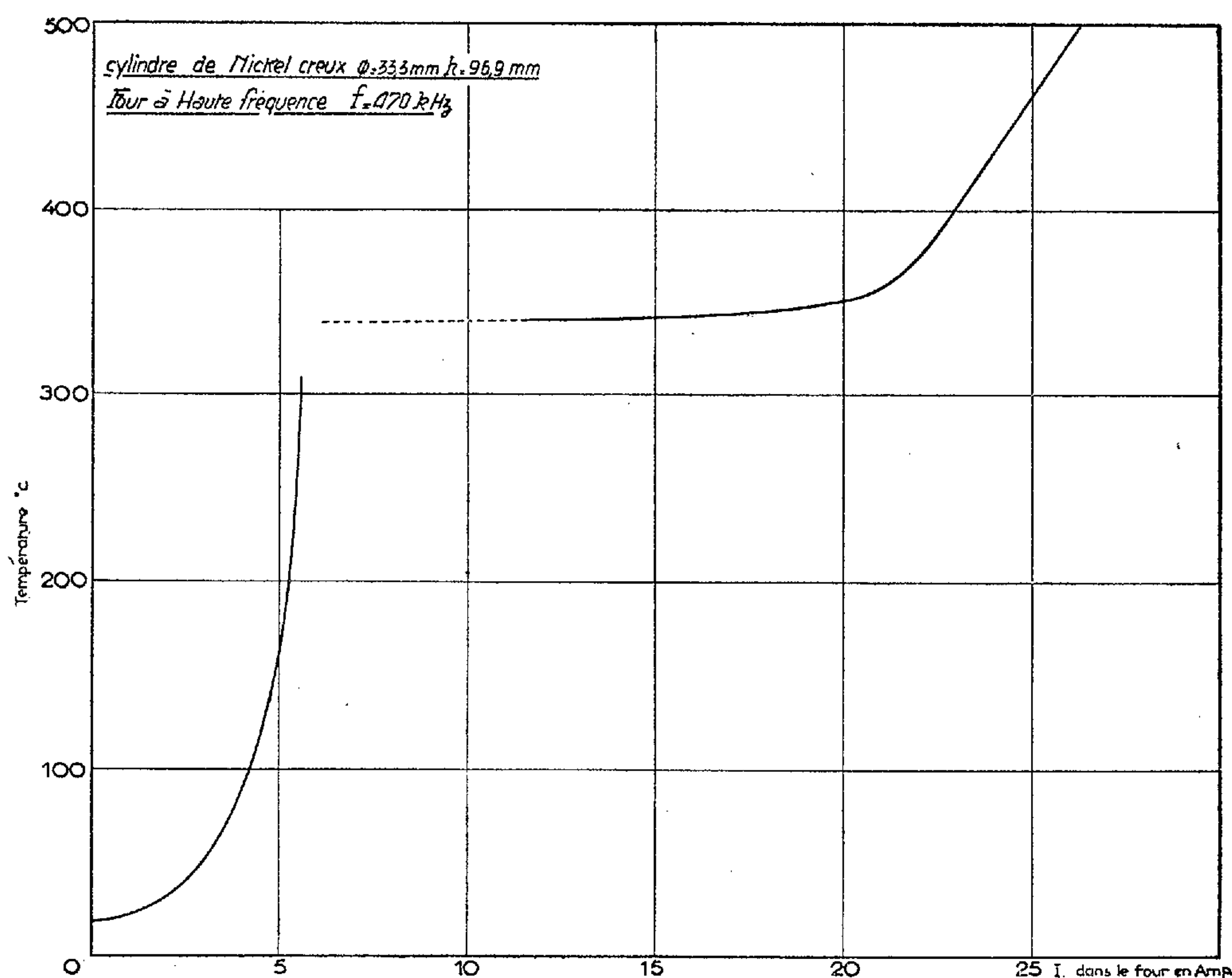


Fig. 2. — Température du cylindre creux, en fonction de l'intensité dans le four.

Dans une première série de mesures, on dissipe dans la résistance chauffante des puissances variables W et on trace la courbe des températures de régime prises par le cylindre (*fig.* 1). Dans une seconde série de mesures, sans modifier la position du cylindre, on fait passer dans l'enroulement du four divers

courants I de haute fréquence et l'on note, pour chaque courant, la température de régime atteinte par le cylindre (*fig.* 2) (²).

Partant des courbes précédentes, il est facile d'en déduire W/I^2 pour chaque température (³). Les figures 3 et 4 donnent le résultat pour le nickel et le fer

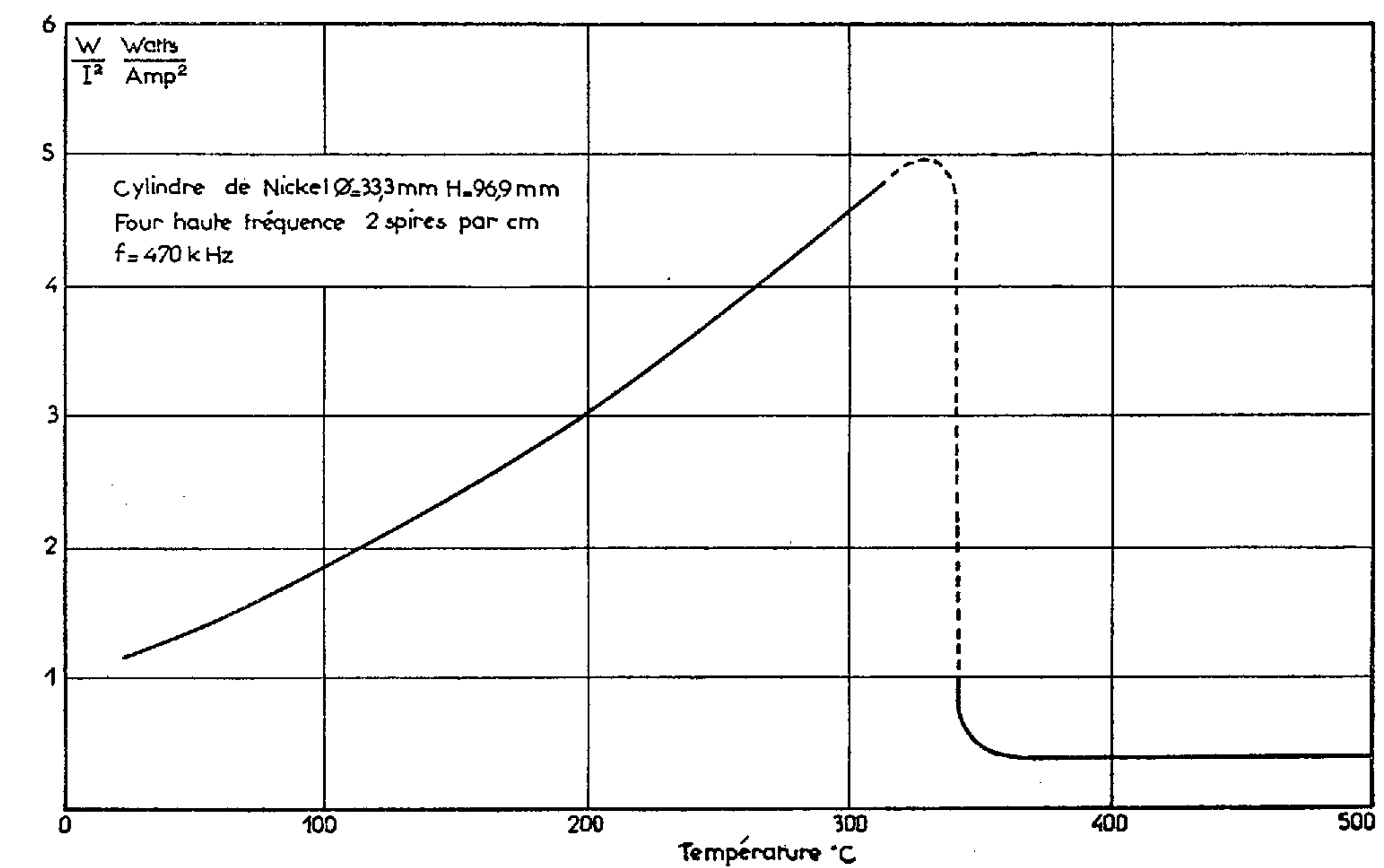


Fig. 3.

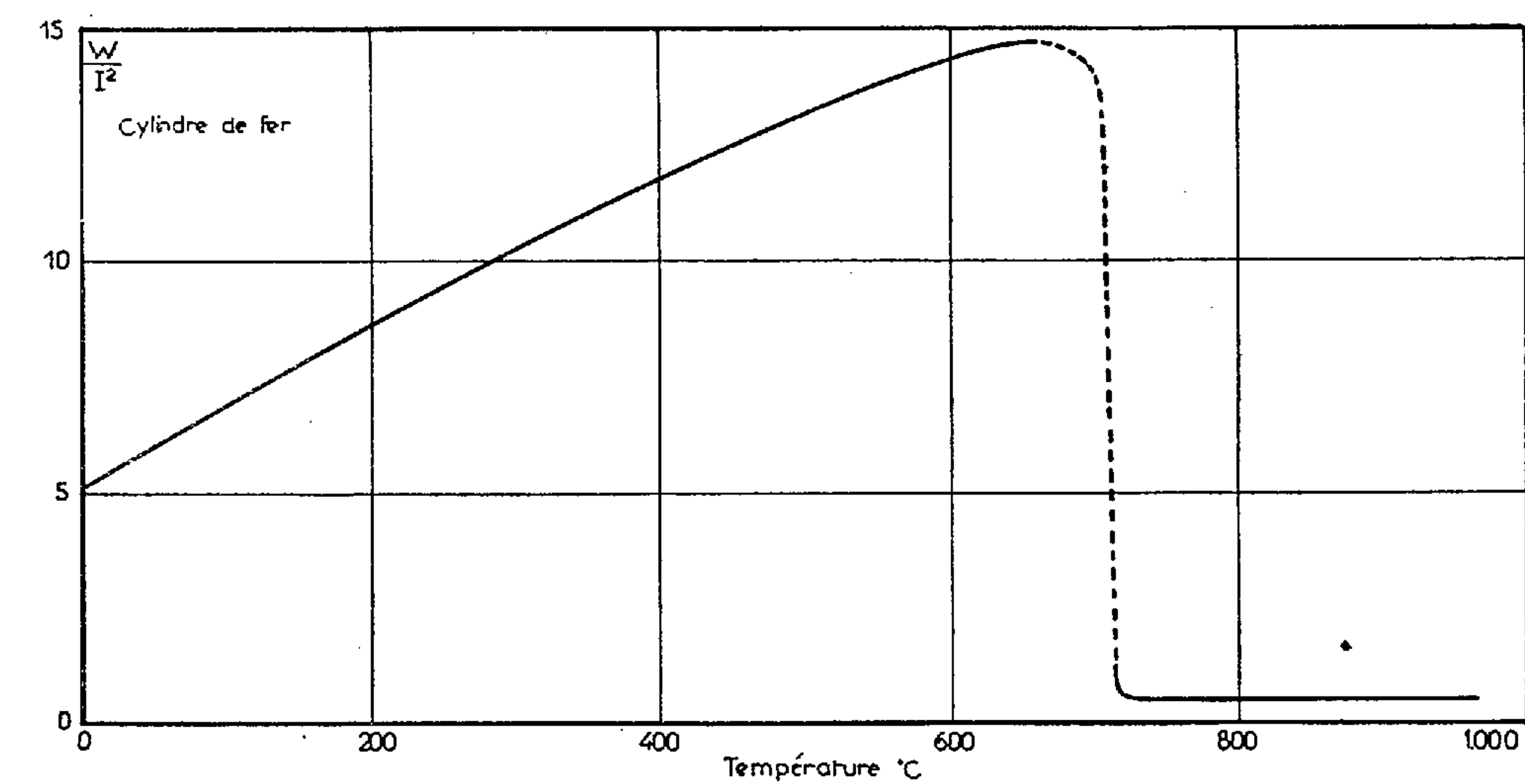


Fig. 4.

(²) Sur cette figure on remarquera le fait bien connu de la stabilisation de la température au point de Curie (340°C) pour des courants qui vont de 6 à plus de 15 A.

(³) Les mesures sur le fer ont été effectuées par MM. Maurice Leblanc et François Cabannes.

recuits ([4]). Sur la figure 3 on remarquera que la puissance dissipée dans Ni croît dans le rapport de 1 à 5 lorsqu'on passe de la température ambiante au point de Curie; en ce dernier point la puissance décroît brutalement pour tomber à la valeur correspondant au métal non magnétique, environ les 2/5 de celle du métal à froid et 1/12 de celle immédiatement au-dessous du point de Curie.

On peut se proposer de chercher à expliquer l'allure générale de la courbe. Si l'on se reporte aux mesures de Perrier ([5]) sur les propriétés magnétiques de Ni, on voit que la chaleur dissipée par hystérèse par unité de volume décroît jusqu'au point de Curie; comme par ailleurs nous allons voir que μ croît, c'est-à-dire que ε décroît, on est en droit de conclure que l'hystérèse ne peut expliquer l'accroissement de W/I^2.

En revanche les mesures de Perrier montrent que la perméabilité initiale croît de façon importante avec la température ($\mu \simeq 50$ à 20° et 280 à 330°); il semble bien qu'il faille voir là, conformément à la formule (1), l'explication de l'accroissement de l'énergie dissipée dans le métal, compte tenu également de l'augmentation de résistivité du métal.

NEUROLOGIE. — *Atrophie lamellaire du cervelet consécutive à une intoxication par l'oxyde de carbone.* Note de MM. **Georges Guillain, Ivan Bertrand** et Mme **Jean Godet-Guillain**.

Les troubles neurologiques cliniques et les lésions du névraxe consécutives aux intoxications par l'oxyde de carbone sont bien connus. Parmi ces lésions, les anatomo-pathologistes insistent surtout sur celles des noyaux gris centraux et spécialement du globus pallidus. L'ensemble du système nerveux central peut d'ailleurs présenter des atteintes cellulaires et vasculaires; elles ont été mentionnées dans les intoxications accidentelles humaines et dans les intoxications expérimentales chez les animaux. La participation du système cérébelleux est exceptionnellement signalée, aussi le cas, que nous rapportons, nous paraît mériter de retenir l'attention.

Nous avons observé, à la Clinique Neurologique de la Salpêtrière, un homme de 61 ans qui, travaillant dans une usine de gazogène, subit une intoxication grave par l'oxyde de carbone ayant provoqué un coma profond. Il fut traité d'abord par le service d'urgence des pompiers, puis ensuite à l'hôpital; le coma persista 24 h. Lorsque, dix jours plus tard, le malade put se lever, nous avons constaté chez lui un syndrome cérébelleux.

([4]) Aux basses températures ont été également effectuées des mesures par une méthode calorimétrique directe.

([5]) *Arch. Sc. phys. et nat.*, **28**, 1909, p. 6, 119 et 237.

Avant l'intoxication, cet ouvrier avait un état de santé normal. Le syndrome cérébelleux se caractérisait par des troubles de la marche et de l'équilibre avec exagération de la base de sustentation, par de la dysmétrie et de l'adiadococinésie, par des troubles de la parole qui était lente, scandée, difficile. On notait aussi l'aspect figé du visage, une certaine hypertonie aux membres inférieurs, des réflexes tendineux vifs sans signe de Babinski. Le liquide céphalo-rachidien était très légèrement modifié (0,30 d'albumine, 11 lymphocytes par millimètre cube). La réaction de Wassermann était négative dans le sang et dans le liquide céphalo-rachidien.

Le syndrome cérébelleux persista inchangé les mois suivants. Le malade mourut un an plus tard d'une autre maladie, une lymphadénie à évolution rapide.

L'examen anatomo-pathologique complet de tout le névraxe montra des lésions cérébelleuses très importantes que nous résumons. Il existe une atrophie du vermis qui épargne les hémisphères cérébelleux. L'atteinte myélinique est très accentuée dans toutes les régions du cervelet. Les pédoncules cérébelleux supérieurs et inférieurs, presque entièrement intacts, contrastent avec la pâleur diffuse de l'album dégénéré.

Les lésions neuro-ganglionnaires sont encore plus considérables que l'atteinte myélinique. Les cellules de Purkinje ont disparu dans toute la corticalité. Parallèlement à cette dégénérescence systématique, on observe un épaississement de la couche gliale d'Obersteiner. On reconnaît aussi une régression partielle des grains, surtout marquée au niveau du vermis supérieur, où elle entraîne une atrophie lamellaire. Les méninges cérébelleuses montrent une infiltration lymphocytaire irrégulière en rapport avec la désintégration sous-jacente. Toutes ces lésions définissent une atrophie cérébelleuse centripète (Bielschowsky), puisqu'elles touchent électivement les cellules de Purkinje.

Au niveau du noyau dentelé du cervelet, tandis que le hile constitué par le pédoncule cérébelleux supérieur est bien fourni en myéline, tout le feutrage extra-ciliaire apparaît d'une pauvreté extrême avec des foyers de nécrose spongieuse. Les fibres radiées, traversant les lames cellulaires du noyau dentelé, sont aussi très raréfiées et présentent souvent un aspect moniliforme. Les éléments neuro-ganglionnaires, numériquement conservés, montrent toutefois de nombreuses altérations. Les espaces vasculaires sont distendus par de petites hémorragies ou des débris lipopigmentaires.

Dans le bulbe rachidien, les dégénérescences neuroganglionnaires contrastent avec l'intégrité myélinique. Le complexe olivaire présente des lésions de lyse cellulaire et d'importantes périvascularites en contact immédiat avec les lames olivaires. Les parolives ne sont pas indemnes. Les destructions neuro-ganglionnaires se retrouvent dans les noyaux bulbaires à topographie dorsale. Les noyaux du trijumeau, de l'hypoglosse, les

noyaux de Deiters, la formation réticulée présentent des aspects variés d'homogénéisation, de fonte bulleuse, de chromatolyse, de liquéfaction.

En plus de ces lésions majeures du système cérébelleux, on constate, dans l'ensemble du névraxe, d'autres lésions déjà connues dans l'intoxication par l'oxyde de carbone. Dans la corticalité cérébrale, on note des dégénérations cellulaires diffuses et au voisinage de certains vaisseaux de véritables déserts cellulaires. L'axe blanc des circonvolutions et surtout le centre ovale montrent une raréfaction myélinique diffuse. Des lésions dégénératives s'observent aussi dans la corne d'Ammon.

Il existe des lésions des noyaux gris centraux, mais elles ne présentent ni l'intensité ni la systématisation (le double ramollissement pallidal) habituellement constatées dans les intoxications oxycarbonées. On remarque seulement, sur les préparations myéliniques, une pâleur du globus pallidus et du putamen. Les dégénérescences cellulaires des noyaux striés sont comparables à celles de l'écorce. Le thalamus par ailleurs est moins touché que le corps strié.

Les diverses formations commissurales (corps calleux, commissure blanche antérieure) sont normalement myélinisées, de même le segment rétrolenticulaire de la capsule blanche interne et les radiations optiques.

Dans le mésocéphale, la myélinisation est normale à l'exception d'un foyer spongieux, d'apparence pré-lacunaire, situé entre le locus niger et le système pédonculaire à droite. Il est remarquable de constater, au contact du locus niger, un processus dégénératif très intense, dont on ne voit pas l'analogue au niveau des corps striés. Dans le noyau rouge, existent quelques lésions cellulaires et une réaction gliale accentuée. Les noyaux du pont sont indemnes, mais la plupart des formations grises du plancher ventriculaire montrent une certaine proportion d'éléments dégénérés.

La présente observation anatomo-clinique réalise, à notre connaissance, le premier cas mentionné d'une atrophie lamellaire du cervelet en rapport avec une intoxication par l'oxyde de carbone. Dans ce cas, l'observation clinique avait montré les symptômes les plus caractéristiques d'un syndrome cérébelleux pur, apparu peu de jours après l'intoxication et ayant subsisté jusqu'à la mort du sujet survenu un an plus tard à la suite d'une maladie aiguë. L'examen anatomo-pathologique nous a montré non pas les lésions pallidales massives si fréquentes à la suite des intoxications oxycarbonées, mais seulement des lésions diffuses, relativement mineures, atteignant aussi bien le cortex cérébral que le corps strié. Nous avons constaté, par contre, une atteinte prédominante du cervelet, caractérisée par une dégénérescence massive des cellules de Purkinje et à un moindre degré des grains. A l'inverse des atrophies cérébelleuses hérédo-dégénératives, les lésions actuelles n'ont entraîné aucun retentissement appréciable sur les formations

myéliniques et les divers centres du rhombencéphale. Toutefois, l'atteinte du noyau dentelé apparaît en relation étroite avec la dégénérescence systématique des cellules de Purkinje.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Intégrales aléatoires de l'équation de la chaleur dans une barre infinie.* Note de M. **Joseph Kampé de Fériet.**

On démontre l'existence et l'on étudie les propriétés des intégrales aléatoires de l'équation de la chaleur dans une barre infinie, lorsque la température initiale donnée, au lieu d'être une fonction certaine, est une fonction aléatoire, choisie au hasard dans un espace de Banach.

1. La barre étant représentée par la droite $X(-\infty < x < +\infty)$, nous supposons que la température à l'instant initial est une fonction aléatoire de x; soit donc $(\Omega, \mathcal{F}, \mu)$ un espace de probabilité, $(X, \mathcal{G}, m)$ l'espace de mesure constitué par X, munie de la mesure de Lebesgue m.

Définition. — *La fonction aléatoire* $f(x, \omega)$ (à valeurs réelles sur $X \times \Omega$) *est de la classe* $\mathcal{L}^p(\alpha)$ *si* : $(H_1) f(x, \omega)$ *est mesurable par rapport à* $m \times \mu$; $(H_2) f(x, \omega) \in L^p(\Omega)$ *pour tout* $x \in X$; *soit* $M^p(x)$ *la valeur moyenne de* $|f(x, \omega)|^p$; $(H_3)\, \alpha(x) M^p(x) \in L(X)$. On suppose $p \geq 1$, $\alpha(x) \geq 0$, $\alpha(x) \in L(a, b)$ pour tout intervalle fini (a, b).

Par une combinaison des théorèmes de Tonelli et Fubini, on démontre le :

Lemme 1. — $f \in \mathcal{L}^p(\alpha) \Rightarrow \alpha(x) |f(x, \omega)|^p \in L(X)$, *sauf au plus pour* $\omega \in \Lambda$, *avec* $\mu(\Lambda) = 0$.

Lemme 2. — *Si* $\alpha_2 \leq \alpha_1$, $f \in \mathcal{L}^p(\alpha_1) \Rightarrow f \in \mathcal{L}^p(\alpha_2)$.

2. Nous dirons que $u(x, t) \in \mathrm{Ch}$ dans un domaine ouvert Δ du plan (x, t) si : $(a)\, u(x, t)$ est continue dans Δ; (b) les dérivées $u_t(x, t), u_x(x, t), u_{xx}(x, t)$ sont continues dans Δ; (c) en tout point de Δ : $u_t = u_{xx}$ (u vérifie l'équation de la chaleur).

Nous allons prouver l'existence de fonctions aléatoires appartenant presque sûrement à la classe Ch dans une bande $B(\tau)$, $0 < t < \tau \leq +\infty$.

3. Théorème. — *Si* $f(x, \omega) \in \mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$, *pour un* $a \geq 0$, *l'intégrale*

$$(1) \qquad u(x, t, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x-y, t) f(y, \omega)\, dy, \qquad k(x, t) = (4\pi t)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4t}}$$

appartient à la classe Ch *dans la bande* $B(1:4a)$, *sauf au plus si* $\omega \in \Lambda$, *avec* $\mu(\Lambda) = 0$. *En outre pour tout* $\omega_0 \in \Omega - \Lambda$,

$$(2) \qquad \lim_{t \to 0+} u(x, t, \omega_0) = f(x, \omega_0)$$

sauf au plus si $x \in E(\omega_0)$, $mE(\omega_0) = 0$.

La démonstration prend comme point de départ un théorème de Tycho-

noff (¹) : soit

$$v(x,t)=\int_{-\infty}^{+\infty} k(x-y,t)g(y)\,dy$$

alors $k(x,\tau)g(x)\in L(X) \Rightarrow v(x,t)\in \mathrm{Ch}$ dans $B(\tau)$.

Si $a>0$, en vertu du lemme 1, l'inégalité de Hölder :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k\left(x,\frac{1}{4a}\right)|f(x,\omega)|\,dx \leq \left[\sqrt{\frac{\pi}{a}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}|f(x,\omega)|^p\,dx\right]^{\frac{1}{p}}$$

permet d'affirmer que la prémisse du théorème de Tychonoff est satisfaite pour $\tau=1:4a$, quand $\omega\in\Omega-\Lambda$; donc $u(x,t,\omega)\in\mathrm{Ch}$ dans $B(1:4a)$ lorsque $\omega\in\Omega-\Lambda$. Si $a=0$, $f\in\mathcal{L}^p(1)\Rightarrow f\in\mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$, pour tout $a>0$, d'après le lemme 2; prenons une suite décroissante $a_n\downarrow 0$, pour chaque a_n le raisonnement précédent permet d'affirmer que $u(x,t,\omega)\in\mathrm{Ch}$ dans $B(1:4a_n)$ sauf si $\omega\in\Lambda_n$; soit Λ la limite de la suite croissante d'ensembles Λ_n, de mesure nulle; on en conclut que si $\omega\in\Omega-\Lambda$, $u(x,t,\omega)\in\mathrm{Ch}$ dans le demi-plan $B(+\infty)$.

La seconde partie du théorème est une conséquence immédiate d'un théorème de E. C. Titchmarsh (²).

4. Si p est entier, les moments jusqu'à l'ordre p de la fonction aléatoire $u(x,t,\omega)$ se déduisent de ceux de la température initiale : soit $\gamma^p(x_1,\ldots,x_p)$ la valeur moyenne du produit $f(x_1,\omega)\ldots f(x_p,\omega)$ et $\Gamma^p(x_1,\ldots,x_p,t_1,\ldots,t_p)$ celle du produit $u(x_1,t_1,\omega)\ldots u(x_p,t_p,\omega)$; on a :

$$\Gamma^p(x_1,\ldots,x_p,t_1,\ldots,t_p)=\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\prod_{j=1}^{j=p} k(x_j-y_j,t_j)\right]\gamma^p(y_1,\ldots,y_p)\,dy_1\ldots dy_p;$$

il est intéressant de noter que $\Gamma^p\in\mathrm{Ch}$ par rapport à chaque couple (x_j,t_j) dans $B(1:4a)$.

5. On peut exprimer les hypothèses faites sur la température initiale sous une forme peut-être plus frappante : soit $\mathfrak{A}_a^p$ l'espace de Banach constitué par l'ensemble de toutes les fonctions $g(x)$ telles que $e^{-ax^2}|g(x)|^p\in L(X)$; d'après le lemme 1, si $f\in\mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$ la température initiale est (sauf pour un ensemble Λ de probabilité nulle) représentée par un point $\varphi\in\mathfrak{A}_a^p$; par la correspondance $\omega\to\varphi=f(x,\omega)$, la mesure de probabilité μ induit une mesure λ dans $\mathfrak{A}_a^p$: $\lambda(\Phi)=\mu[\varphi^{-1}(\Phi)]$, $\varphi^{-1}(\Phi)=\{\omega : f(x,\omega)\in\Phi\}$; l'espace de Banach devient ainsi lui-même un espace de probabilité $(\mathfrak{A}_a^p,\mathfrak{S},\lambda)$. Le choix d'une température initiale $f(x,\omega)$ équivaut alors au choix d'un point φ dans $\mathfrak{A}_a^p$ selon la loi de probabilité : Prob $[\varphi\in\Phi]=\lambda(\Phi)$, pour tout $\Phi\in\mathfrak{S}$. Mais, en général,

---

(¹) A. TYCHONOFF, *Mat. Sbornik*, 42, 1935, p. 201.

(²) *Introduction to the theory of Fourier Integral*, Oxford, 1937, theorem 16, p. 31.

$u(x, t, \omega) \in \mathcal{A}_a^p$ seulement si $a = 0$; en effet, on n'a $e^{-bx^2} |u(x, t, \omega)|^p \in L(X)$ que si $b \geq a : 1 - 4at$ et si $a > 0$, $b > a$ pour $0 < t < 1 : 4a$.

En imposant une condition moins restrictive que la condition $a = 0$ (et qui a l'avantage de ne pas écarter, comme celle-ci, les fonctions aléatoires stationnaires), on peut néanmoins obtenir que u appartienne au même espace de Banach que f : soit $\mathcal{B}^p$ l'espace de Banach tel que $(1 + x^2)^{-1} |g(x)|^p \in L(X)$; supposons que $f(x, \omega) \in \mathcal{L}^p(1 : 1 + x^2)$ alors $f \in \mathcal{L}^p(e^{-ax^2})$ pour tout $a > 0$; par conséquent $u(x, t, \omega) \in$ Ch dans le demi-plan $B(+\infty)$.

On montre aisément que $f \in \mathcal{B}^p \Rightarrow u \in \mathcal{B}^p$ pour tout $t > 0$; φ étant choisi selon la loi de probabilité λ dans $\mathcal{B}^p$, soit φ_t le point correspondant à $u(x, t, \omega)$; la correspondance $\varphi \rightarrow \varphi_t = T_t \varphi$ définit un semi-groupe abélien de transformations de $\mathcal{B}^p$ en lui-même, car $T_{t+s} = T_t T_s = T_s T_t$; ce semi-groupe est fortement continu.

Remarques de M. Pierre Lejay *au sujet de l'Année Géophysique Internationale.*

En qualité de Président du *Comité National pour la préparation de l'Année Géophysique Internationale*, M. **Pierre Lejay** rend compte à l'Académie de l'état d'avancement des travaux du Comité et de l'organisation qui a été mise sur pied en France [1]. Il s'exprime en ces termes :

A la séance du 15 juillet 1953, j'ai eu l'occasion de rendre compte de la réunion du Comité Spécial International de l'Année Géophysique, tenue à Bruxelles en 1953, au cours de laquelle les grandes lignes du programme de l'Année Géophysique avaient été arrêtées. J'avais exposé à cette époque le but visé qui n'était autre que de donner l'occasion d'obtenir, à l'échelle planétaire, une vue générale des phénomènes de la très haute atmosphère, par une concentration dans le temps, d'observations exécutées sur toute la surface de la Terre. On envisageait alors de coordonner les résultats de diverses disciplines : météorologie synoptique et météorologie physique, magnétisme, aurores polaires, rayons cosmiques, exploration par fusées et par techniques radioélectriques. Un projet avait été formé d'une organisation de prévisions et de diffusions d'informations qui devait présider à la désignation des « jours spéciaux » au cours desquels des observations plus serrées devraient être exécutées. Les grandes lignes du programme des observations de Longitudes et de Latitudes avaient été arrêtées. Enfin, j'avais exposé le plan de participation française établi par notre Comité National aux stations géophysiques de Tamanrasset,

---

(1) Séance du 7 février 1955.

Bangui, Kerguelen, Tahiti, Terre Adélie et Colomb-Béchar ; aux stations astronomiques de Paris, Alger, Ksara, Tananarive, Tahiti et île Amsterdam.

Je voudrais aujourd'hui rendre compte des travaux de la deuxième réunion du Comité Spécial International tenue au mois de septembre dernier à Rome, des décisions qui ont été prises depuis par le Comité National et de l'avancement de la préparation des opérations françaises.

Tout d'abord, il convient de signaler l'extension apportée par la réunion de Rome au programme adopté à Bruxelles. A la lecture des rapports que les Comités Nationaux avaient rédigés sur la participation de chacun des pays, il apparut que l'ensemble des nations engagées dans la préparation de l'Année Géophysique jugeait opportun de profiter de la mise en place des stations dans les pays lointains pour exécuter des observations géophysiques dans des domaines ne se rapportant pas directement à la haute atmosphère mais où la même technique de concentration dans le temps des recherches expérimentales pourraient apporter des résultats que l'on ne pourrait obtenir dans les circonstances ordinaires.

C'est ainsi que le plan primitif fut étendu à certains problèmes de météorologie proprement dite, à certaines recherches de glaciologie et d'océanographie, ou aux recherches sur la répartition mondiale des foyers orageux. De nouvelles commissions furent ajoutées aux commissions formées à Bruxelles, pour préciser le programme dans ces nouveaux domaines.

Le travail de coordination des efforts des diverses nations ayant été exécuté, un groupe d'études spécial fut ensuite formé pour assurer une répartition aussi judicieuse que possible des stations d'observations, tandis qu'un autre groupe étudiait la coordination à assurer entre les 21 expéditions polaires antarctiques projetées.

Devant l'ampleur de l'effort international, dont le nombre des expéditions polaires suffit à donner une juste idée, corroborée par les renseignements obtenus sur les crédits engagés, difficiles à vérifier sans doute mais qui dépassent déjà certainement plusieurs dizaines de milliards pour l'ensemble des nations, il convient d'examiner la position française.

Comme on le sait, le Comité National formé par l'Académie, avait préparé, aussitôt après la réunion de Bruxelles, un programme provisoire, limité aux seules disciplines figurant alors au plan international. Ce projet, présenté au Gouvernement, prévoyait des dépenses de l'ordre de 1500 millions à répartir sur sept années budgétaires, de 1954 à 1960, dont la moitié environ correspondait aux frais nécessités par l'organisation des trois expéditions antarctiques prévues.

Malheureusement, la question ne put être examinée à temps pour que des crédits puissent être inscrits au budget de 1954. Pour éviter un arrêt complet irrémédiable des préparatifs, le Ministère de l'Éducation Nationale obtint cependant l'inscription de crédits modestes sous un libellé qui

n'engageait pas l'avenir, permettant ainsi de mettre sur pied l'organisation administrative et de commencer la préparation de l'expédition antarctique de 1955 ainsi que certaines installations urgentes des stations d'Afrique.

Ce n'est qu'au budget de 1955 que furent inscrits les premiers crédits importants, mais en diminution sensible sur ceux qui auraient permis l'exécution totale du programme prévu. Comme entre temps le Comité International avait demandé instamment à la France d'établir une station météorologique aux îles Crozet, qui occupent une position clé au centre de l'Océan Indien et aux îles Clipperton dans la partie Est du Pacifique, le Comité National se trouve de nouveau dans une situation embarrassante, puisqu'il voit d'une part les crédits, qui avaient été calculés au plus juste, réduits d'un tiers et, d'autre part, les responsabilités qu'il avait à prendre, accrues tant du fait de l'extension du programme que par une demande justifiée d'occupation de stations en territoire français. S'il lui est difficile d'accepter les décisions gouvernementales, de réduire le programme français et en particulier de supprimer les stations de Tahiti, d'Amsterdam et de Ksara pour les Longitudes, des Crozet et de Tahiti pour la Géophysique, il ne lui reste qu'à entreprendre de nouvelles démarches pour obtenir le complément nécessaire pour l'exécution d'un programme complet. En toute hypothèse, il a été décidé de maintenir en octobre 1955 le départ de l'expédition préparatoire en Terre Adélie.

Dans l'immédiat, il importait de hâter au maximum les préparatifs d'exécution. Le Comité National a formé dans ce but des Commissions chargées d'élaborer le programme définitif pour chaque discipline intéressée et d'en suivre le développement, tandis qu'un organisme d'exécution était constitué, dans le cadre du Centre National de la Recherche Scientifique qui a bien voulu accepter la gestion de l'opération. Cet organisme, qui a pris le nom de Comité Central des Expéditions Scientifiques du C. N. R. S., reçoit les crédits, examine et approuve les projets d'exécution présentés par des sous-comités, leur délègue les crédits nécessaires et en vérifie l'emploi, gardant la responsabilité directe des travaux exécutés dans la métropole, mais laissant l'initiative des réalisations Outre-Mer aux institutions locales mieux préparées à prendre les dispositions convenables. Ainsi le Sous-Comité Antarctique a-t-il été rattaché aux Expéditions Polaires Françaises, le Sous-Comité des Études Sahariennes à l'Institut de Physique du Globe d'Alger, le Sous-Comité des Expéditions Outre-Mer à l'Office de Recherches Scientifiques et Techniques Outre-Mer, le Sous-Comité des Terres Australes, chargé des Kerguelen, au Service des Terres Australes de la France d'Outre-Mer, etc.

La plupart de ces sous-comités sont déjà en pleine activité; les bâtiments sortent de terre en plusieurs stations; des instruments destinés à l'équi-

pement des stations sont en construction; l'équipement électrique des observatoires est en cours d'installation; tandis que s'accélère dans toute la mesure du possible les préparatifs de la première expédition polaire, et que s'opère le recrutement du personnel scientifique dont la formation doit être assurée d'ici deux ans. Il y a tout lieu d'espérer que nous serons dotés de moyens suffisants pour poursuivre en 1955 les installations. Les équipements scientifiques seront mis en place en 1956, leur rodage pourra ainsi s'effectuer dans les premiers mois de 1957, avant l'ouverture officielle des opérations au 1er juillet 1957.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Théodore de Karman** et Sir **William Lawrence Bragg** sont élus pour occuper deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

du Cinquième **Congrès international des Grands Barrages**, qui aura lieu à Paris, en mai et juin 1955;

du **Congrès du Centenaire de la Société de l'Industrie minérale**, qui se tiendra à Saint-Étienne, du 16 au 18 juin et à Paris, du 18 juin au 3 juillet 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° J. Gray. *Comment se meuvent les animaux.*

2° Paul Césari. *La logique et la science.*

3° Victor Thébault. *Questions d'arithmétique*, in *Mathesis*. Tome LXIII, nos 9-10.

4° *Travaux scientifiques de Louis-Daniel Beauperthuy, docteur en médecine des Facultés de Paris et de Caracas. Naturaliste français et Micrographe.*

ARITHMÉTIQUE. — *Classes récursivement fermées et fonctions majorantes.* Note (*) de M. **Daniel Lacombe**, présentée par M. Émile Borel.

Exposé d'une terminologie équivalente à celle de S. C. Kleene-Emil L. Post ([1]). Énoncé d'une proposition utilisée pour la démonstration d'un théorème paru dans une Note précédente ([2]).

1. Soit N l'ensemble de tous les entiers ≥ 0. Aucune ambiguïté n'étant à craindre, nous appellerons *fonction de p variables* (p entier quelconque ≥ 1) toute fonction définie sur N^p et à valeurs dans N. Nous désignerons par $[\mathfrak{F}]_p$ l'ensemble des fonctions de p variables. Nous poserons, par définition :

$$\mathfrak{F} = \bigcup_{p \geq 1} [\mathfrak{F}]_p.$$

Nous appellerons *fonction* tout élément de $\mathfrak{F}$ et *classe* tout sous-ensemble de $\mathfrak{F}$. Pour toute classe $\mathcal{E}$ et tout entier $p \geq 1$, nous poserons par définition :

$$[\mathcal{E}]_p = \mathcal{E} \cap [\mathfrak{F}]_p.$$

2. $\mathcal{E}$ étant une classe quelconque, nous appellerons *fermeture récursive* (en abrégé : *fermeture*) de $\mathcal{E}$, et nous noterons $\overline{\mathcal{E}}$, la classe composée de toutes les fonctions récursives en un nombre (fini) quelconque de fonctions de $\mathcal{E}$. Une classe $\mathcal{E}$ sera dite *récursivement fermée* (en abrégé : *fermée*) si l'on a $\mathcal{E} = \overline{\mathcal{E}}$. Une classe fermée $\mathcal{E}$ sera dite *monogène* si elle est la fermeture d'une classe réduite à une seule fonction : $\mathcal{E} = \overline{\{\varphi\}}$.

Nous désignerons par $\mathbf{Z}$ l'ensemble de toutes les classes fermées et par $\mathbf{Z}_M$ l'ensemble de toutes les classes fermées monogènes ($\mathbf{Z}_M \subset \mathbf{Z}$). $\mathbf{Z}$ et $\mathbf{Z}_M$ étant ordonnés par inclusion, $\mathbf{Z}$ constitue un réseau ([3]) et $\mathbf{Z}_M$ un semi-réseau supérieur ([4]). Il existe, d'autre part, un isomorphisme trivial entre $\mathbf{Z}_M$ et l'ensemble ordonné des degrés d'indécidabilité (ensemble désigné par $\mathbf{D}$ dans notre précédente Note).

3. Soit $\mathcal{F}$ une classe fermée quelconque. Considérons tous les prédicats P de deux variables dont la fonction caractéristique appartient à $\mathcal{F}$. Pour chacun

---

(*) Séance du 20 décembre 1954.

([1]) *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 379-407.

([2]) D. Lacombe, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1108.

([3]) Pour deux éléments quelconques $\mathcal{E}$, $\mathcal{F}$ de $\mathbf{Z}$, on a

$$sup(\mathcal{E}, \mathcal{F}) = \overline{\mathcal{E} \cup \mathcal{F}}; \quad inf(\mathcal{E}, \mathcal{F}) = \mathcal{E} \cap \mathcal{F}.$$

([4]) En effet, si les classes fermées $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ sont monogènes, il en est de même pour $\overline{\mathcal{E} \cup \mathcal{F}}$. Mais $\mathbf{Z}_M$ ne constitue pas un réseau, car l'intersection de deux classes fermées monogènes n'est pas forcément monogène (Kleene and Post, *loc. cit.*).

de ces prédicats P considérons le prédicat Q d'une variable défini par : $Q(x) \Leftrightarrow (Ey)\, P(x, y)$. Soit $\mathcal{G}$ la classe formée par les fonctions caractéristiques de tous ces prédicats Q. Nous appellerons *extension* de $\mathcal{F}$, et nous noterons $\mathcal{F}'$, la fermeture de $\mathcal{G}$. On définit $\mathcal{F}^{(i)}$ par récurrence (i entier quelconque ≥ 0) :

$$\mathcal{F}^{(0)} = \mathcal{F},$$

$$\mathcal{F}^{(i+1)} = (\mathcal{F}^{(i)})'.$$

Nous poserons enfin, par définition :

$$\mathcal{F}^* = \bigcup_{i \geq 0} \mathcal{F}^{(i)},$$

4. Étant données deux fonctions φ et ψ d'une variable, nous dirons que ψ *majore* φ s'il existe un nombre a tel qu'on ait, pour tout x :

$$x \geq a \rightarrow \varphi(x) \leq \psi(x).$$

Étant données deux classes $\mathcal{E}$ et $\mathcal{F}$ incluses à $[\mathfrak{F}]_1$, nous dirons que $\mathcal{F}$ *majore* $\mathcal{E}$ (ou que $\mathcal{E}$ est *$\mathcal{F}$-majorable*) si, pour toute fonction φ de $\mathcal{E}$, il existe une fonction ψ de $\mathcal{F}$ majorant φ. Si ψ peut être prise indépendante de φ (c'est-à-dire s'il existe une fonction de $\mathcal{F}$ majorant toutes les fonctions de $\mathcal{E}$), nous dirons que $\mathcal{E}$ est *uniformément $\mathcal{F}$-majorable*.

5. De la « forme normale de Kleene » on déduit aisément la proposition suivante :

Proposition I. — *Si la classe fermée $\mathcal{E}$ est monogène, alors $\mathcal{E}'$ est monogène et $[\mathcal{E}]_1$ est uniformément $[\mathcal{E}']_1$-majorable.*

Remarque. — Si la classe monogène $\mathcal{E}$ correspond au degré d'indécidabilité e, alors $\mathcal{E}'$ correspond au degré que Kleene et Post désignent par e'.

6. On peut démontrer, d'autre part, la proposition suivante :

Proposition II. — *Soient $\mathcal{E}$, $\mathcal{F}$, $\mathcal{M}$ trois classes fermées satisfaisant aux relations suivantes :*

(1) $\mathcal{E} \subset \mathcal{M}$.

(2) *$\mathcal{F}$ satisfait à l'une des trois conditions :*

(*a*) $\mathcal{F} = \mathcal{E}^{(i)}$ (*i entier ≥ 0 quelconque*);

(*b*) $\mathcal{F} = \mathcal{E}^*$;

(*c*) $\mathcal{F} \subset \mathcal{E}'$.

(3) $[\mathcal{F}]_1$ *est* $[\mathcal{M}]_1$ — *majorable.*

On a alors $\mathcal{F} \subset \mathcal{M}$.

Remarque A. — La démonstration est aisée pour les cas (2*a*) et (2*b*). Pour le cas (2*c*), il convient d'utiliser un théorème dû à Post et Kleene [5].

---

[5] S. C. Kleene, *Introduction to Metamathematics* (New York, Amsterdam et Groningen, 1952) p. 293 (theorem XI) et p. 295 (theorem XI)*.

Remarque B. — Soit $\mathcal{S}$ la classe monogène engendrée par une fonction α ($\mathcal{S} = \overline{\{\alpha\}}$). Soit $\mathcal{F}$ une classe fermée satisfaisant à l'une des conditions (2*a*), (2*b*) ou (2*c*) vis-à-vis de $\mathcal{S}$. Soit enfin β une fonction d'une variable majorant toutes les fonctions de $[\mathcal{F}]_1$. La proposition II montre que l'on a $\mathcal{F} \subset \overline{\{\alpha, \beta\}}$. Or $\overline{\{\alpha, \beta\}}$ est monogène (on montre que, quelles que soient les n fonctions $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$, la classe $\overline{\{\varphi_1, \ldots, \varphi_n\}}$ est monogène). C'est sous cette forme qu'on peut utiliser la proposition II pour démontrer les théorèmes contenus dans notre précédente Note.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les valeurs omises par une fonction méromorphe.* Note (*) de M. **Michel Hervé**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Un théorème du type de Picard pour fonctions méromorphes sur un domaine quelconque, considérées au voisinage d'un ensemble singulier de capacité nulle.

Introduction. — Soient $f(z)$ une fonction méromorphe (uniforme) sur un domaine D univalent, E un ensemble fermé de capacité nulle porté par la frontière C de D; pour $\zeta \in C$, soient $\Delta(\zeta)$ l'ensemble d'accumulation de $f(z)$ quand $z \to \zeta$, $z \in D$, et $R(\zeta)$ l'ensemble des valeurs prises par $f(z)$ en des points arbitrairement voisins de ζ; pour $\zeta_0 \in E$, soit $\Gamma_E(\zeta_0)$ l'ensemble d'accumulation de $\Delta(\zeta)$ quand $\zeta \to \zeta_0$, $\zeta \in C - E$ (1).

On sait que l'ensemble des valeurs exceptionnelles au point ζ_0 [c'est-à-dire $\notin R(\zeta_0)$] contenues dans une composante connexe de $(\Delta - \Gamma_E)(\zeta_0)$ (2) est de capacité intérieure nulle (3), mais aussi qu'il comprend au plus deux valeurs dans plusieurs cas : E réduit au point ζ_0 (4); E dénombrable [à moins que $f(z)$ ne soit méromorphe sur un domaine plus grand que D, obtenu en ajoutant à D certains points de E] (5); D simplement connexe (6). Le but de cette Note est une extension du dernier résultat cité.

Notations. — Supposons que chaque point de E appartienne à un continu non ponctuel disjoint à D, et qu'une composante connexe Ω de $(\Delta - \Gamma_E)(\zeta_0)$ contienne trois valeurs w, w', $w^* \notin R(\zeta_0)$: U est un ensemble ouvert simplement connexe contenant w, w', w^* et $\overline{U} \subset \Omega$; $r_0 > 0$ est tel, d'une part que $|z - \zeta_0| \leq r_0$ et $z \in D$ entraînent $f(z) \neq w, w', w^*$, d'autre part que $|\zeta - \zeta_0| \leq r_0$ et $\zeta \in C - E$ entraînent $\overline{U} \cap \Delta(\zeta)$ vide; alors (5) $|\zeta - \zeta_0| < r_0$ et $\zeta \in E$ entraînent, soit $\Delta(\zeta) \supset \overline{U}$

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) Les ensembles $\Delta(\zeta)$, $R(\zeta)$, $\Gamma_E(\zeta_0)$ sont souvent notés : $S_\zeta^{(D)}$, $R_\zeta^{(D)}$, $S_{\zeta_0}^{*(C)}$.

(2) Qui est un ensemble ouvert : M. Tsuji, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 19, 1943, p. 60.

(3) S. Kametani, *Proc. Imp. Acad. Tokio*, 17, 1941, p. 429.

(4) K. Kunugui, *Jap. Jour. Math.*, 18, 1942, p. 3.

(5) M. Hervé, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2170.

(6) K. Noshiro, *J. Math. Soc. Japan*, 1, 1950, p. 275.

[l'ensemble de ces points ζ sera noté $E(U)$] soit $U \cap \Delta(\zeta)$ vide. Traçons dans U une courbe simple fermée V laissant w à son extérieur, w' et w^* à son intérieur, puis une courbe simple fermée V′ intérieure à V, laissant w^* à son extérieur et w' à son intérieur; soit (V, V') l'ensemble ouvert intérieur à V et extérieur à V′. (Les figures qui viennent d'être définies peuvent être supposées entièrement à distance finie).

Lemme. — *Si* L *est une courbe simple fermée tracée dans le cercle* $|z-\zeta_0| \leqq r_0$, *ne passant par aucun point de* E *et laissant à son intérieur au moins un point de* $E(U)$, *alors l'ensemble ouvert* G *des points* z *intérieurs à* L *tels que* $z \in D$ *et* $f(z) \in (V, V')$ *a au moins une composante connexe d'ordre de connexion infini.*

Pour tout ζ intérieur à L et appartenant à $E(U)$, $w^* \in (\Delta - \Gamma_E - R)(\zeta)$, donc (7) w^* est valeur asymptotique de $f(z)$ en des points de E arbitrairement voisins de ζ; ainsi l'on peut tracer dans D un arc γ intérieur à L tel que $z \in \gamma$ entraîne $f(z) \in (V, V')$; supposons que la composante connexe δ de G qui contient γ soit d'ordre de connexion fini, soient $\chi_1, \ldots, \chi_q$ les continus complémentaires à δ autres que celui qui contient ∞ : χ_j ne peut être réduit à un point de E, sans quoi ce point χ_j vérifierait $\Delta(\chi_j) \subset \overline{(V, V')}$, incompatible à la fois avec $\Delta(\chi_j) \supset \overline{U}$ et avec $U \cap \Delta(\chi_j)$ vide; dans chaque χ_j on peut donc trouver $z_j \notin E$.

Soient alors μ une mesure positive portée par E, dont le potentiel $U^\mu(z)$ vaille $+\infty$ sur E (8), $m = \max\limits_{1 \leqq j \leqq q} U^\mu(z_j)$: si l est une courbe simple fermée tracée dans δ sur laquelle $U^\mu(z) > m$, l'intérieur de l fait partie de δ; par suite chaque composante connexe $\delta_p(\lambda)$ de l'ensemble ouvert des points $z \in \delta$ tels que $m < U^\mu(z) < \log \lambda$ est simplement connexe, alors que $(V, V') - w^*$ est triplement connexe et que $z \in \delta_p(\lambda)$ entraîne $f(z) \in (V, V') - w^*$: c'est impossible (6).

Théorème. — *Si chaque point de* E *appartient à un continu non ponctuel disjoint à* D, *une composante connexe de* $(\Delta - \Gamma_E)(\zeta_0)$ *contient au plus deux valeurs exceptionnelles au point* ζ_0.

Supposons le contraire : L étant par exemple une circonférence de centre ζ_0, dans l'ensemble G du lemme on peut tracer deux courbes simples fermées L_1^1, L_1^2 extérieures l'une à l'autre et dont l'intérieur ne fasse pas partie de G; si $x \in D$ est un point-frontière de G intérieur à L_1^j ($j = 1$ ou 2), $f(x) \in V$ (resp. V′), on peut joindre les points w (resp. w') et $f(x)$ par un arc A tracé dans U et extérieur à V (resp. intérieur à V′) et faire décrire à z un arc issu de x tel que $f(z)$ décrive A à partir de $f(x)$: sur cet arc on peut trouver une suite de points ayant pour limite un point de $E(U)$.

Ainsi, chaque L_1^j laisse à son intérieur au moins un point de $E(U)$, ce qui permet d'appliquer à nouveau le lemme en remplaçant V par une courbe V_1 intérieure à V qui laisse w^* et V′ à son intérieur, et V′ par une courbe V'_1 intérieure

(7) K. Noshiro, *J. Fac. Sc. Hokkaido*, 6, 1938, p. 217.

(8) G. C. Evans, *Monats. Math. Phys.*, 43, 1936, p. 419.

à V_1 qui laisse w^* à son extérieur et V' à son intérieur : dans l'ensemble ouvert G_1^j des points z intérieurs à L_1^j tels que $z \in D$ et $f(z) \in (V_1, V_1')$, on peut tracer deux courbes simples fermées $L_2^{j_1}$, $L_2^{j_2}$ extérieures l'une à l'autre et dont l'intérieur ne fasse pas partie de G_1^j, et ainsi de suite; on peut choisir les courbes successives V_n, V_n' de manière qu'elles aient pour limite commune une courbe V^* passant par w^*.

Soit K (resp. K_1^j, $K_2^{j_1}$, ...) le continu formé de L (resp. L_1^j, $L_2^{j_1}$, ...) et son intérieur : pour chaque suite d'entiers j_n égaux à 1 ou 2, les continus décroissants $K_n^{j_1 j_2 \ldots j_n}$ ont en commun un continu non vide K^* dont tout point-frontière y vérifie, soit $y \in E(U)$, soit $y \in D$ et $f(y) \in V^*$; d'ailleurs la frontière de K^* ne peut se réduire, ni à un point de E(U) d'après l'hypothèse du théorème, ni à un point de D puisque chaque $K_n^{j_1 j_2 \ldots j_n}$ contient au moins un point de l'ensemble fermé E. Ainsi $f(z)$ prend, sur la partie de la frontière de K^* située dans D, toutes les valeurs appartenant à un certain arc v^*, non ponctuel, de V^*.

Or les suites j_n forment un ensemble ayant la puissance du continu, donc aussi les continus K^*, qui sont deux à deux disjoints, et les arcs v^* de V^*; ainsi $f(z)$ prend, en une infinité non dénombrable de points distincts, une même valeur appartenant à V^*, ce qui est absurde.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Formule de Taylor pour un polynome à plusieurs indéterminées sur un anneau de caractéristique $p > 0$. Application à la détermination des surfaces ayant avec leur plan tangent générique un contact d'ordre > 2.* Note de M. **Pierre Boughon**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit A un anneau (commutatif) de caractéristique $p > 0$, et $A[X_1, \ldots, X_n] = A[X]$ l'anneau des polynomes à n indéterminées sur A.

f étant un élément de $A[X]$ et $Y_1, \ldots, Y_n$ étant n nouvelles indéterminées sur A, algébriquement indépendantes sur $A[X]$, on peut écrire :

$$f(X+Y) = f(X_1+Y_1, \ldots, X_n+Y_n) = \sum_{m=0}^{+\infty} \mathcal{Y}_m(X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n) = \sum_{m=0}^{+\infty} \mathcal{Y}_m(X, Y)$$

$\mathcal{Y}_m$, élément de $A[X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n] = A[X, Y]$, étant l'ensemble des termes de degré m par rapport à l'ensemble des Y_i de $f(X+Y)$.

Posons :

$$\mathcal{Y}_m(X, Y) = \sum_{a_1+\ldots+a_n=m} Y_1^{a_1} \ldots Y_n^{a_n} \frac{\Delta_m f(X_1, \ldots, X_n)}{\Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}}.$$

Les $\Delta_m / \Delta X_1^{a_1} \ldots \Delta X_n^{a_n}$ sont des endomorphismes du A-module $A[X]$.

Considérons le cas particulier où $m = p^s$ et posons

$$(1) \qquad \frac{\Delta_{p^s}}{\Delta X_i^{p^s}} = \frac{D_s}{DX_i},$$

D_s/DX_i est nul dans $A[X_1, \ldots, X_i^{p^{s+1}}, \ldots, X_n]$ et pour tout élément de $A[X]$ de degré $< p^s$ par rapport à X_i. Il est également nul pour tout élément de $A[X_1, \ldots, \hat{X}_i, \ldots, X_n]$ et par conséquent [1], on a le théorème :

THÉORÈME 1. — *Si f est un polynome quelconque de $A[X]$ et g un polynome quelconque de $A[X_1, \ldots, X_i^{p^s}, \ldots, X_n]$, on a*

$$\frac{D_s}{DX_i}(f.g) = \frac{D_s(f)}{DX_i}.g + f.\frac{D_s(g)}{DX_i},$$

THÉORÈME 2. — *Soit $m = m_0 + m_1.p + \ldots + m_h.p^h$ le développement p-adique de l'entier m.*

$$\frac{D_s}{DX_i}X_j^m = \begin{cases} 0 & \textit{pour } j \neq i \\ m_s.X_i^{(m_s-1)p^s} & \textit{pour } j = i. \end{cases}$$

Les D_s/DX_i sont donc des semi-dérivées partielles de hauteur s [2].

THÉORÈME 3. — *Soit $a_i = \alpha_{i,0} + \alpha_{i,1}.p + \ldots + \alpha_{i,s_i}.p^{s_i}$ le développement p-adique de l'entier a_i.*

On a :

$$\frac{\Delta m}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}} = \prod_{i=1}^{n}\left[\frac{1}{(\alpha_{i,0})!}\left(\frac{D_0}{DX_i}\right)^{\alpha_{i,0}}\cdots\frac{1}{(\alpha_{i,s_i})!}\left(\frac{D_{s_i}}{DX_i}\right)^{\alpha_{i,s_i}}\right]$$

(avec la convention : $(D_s/DX_i)^0 = 1$). Considérons un monôme de $A[X]$, soit $X_1^{b_1}\ldots X_n^{b_n}$.

Soit $b_i = \beta_{i,0} + \ldots + \beta_{i,t_i}.p^{t_i}$ le développement p-adique de b_i.

$$(X_1 + Y_1)^{b_1}\ldots(X_n + Y_n)^{b_n}$$
$$= \sum_{a_1+\ldots+a_n \leq b_1+\ldots+b_n} Y_1^{a_1}\ldots Y_n^{a_n}X_1^{b_1-a_1}\ldots X_n^{b_n-a_n}\prod_{i=1}^{i=n}\left[\binom{\beta_{i,0}}{\alpha_{i,0}}\cdots\binom{\beta_{i,t_i}}{\alpha_{i,t_i}}\right]$$

et par conséquent :

$$\frac{\Delta_m(X_1^{b_1}\ldots X_n^{b_n})}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}} = X_1^{b_1-a_1}\ldots X_n^{b_n-a_n}\prod_{i=1}^{i=n}\left[\binom{\beta_{i,0}}{\alpha_{i,0}}\cdots\binom{\beta_{i,t_i}}{\alpha_{i,t_i}}\right].$$

Le théorème 3 s'en déduit sans difficulté.

2. La recherche des surfaces ayant avec leur plan tangent générique un contact d'ordre > 2 est essentiellement équivalente à la recherche des polynomes $f \in A[X]$ tels que $\mathcal{Y}_2 = 0$.

C'est ce problème que nous traitons.

$$\mathcal{Y}_2(X, Y) = \sum_{a_1+\ldots+a_n=2} Y_1^{a_1}\ldots Y_n^{a_n}\frac{\Delta_2 f(X_1, \ldots, X_n)}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}}.$$

---

(1) DIEUDONNÉ, *Archiv. Mathematik*, 2, 1949-1950, Heft 5.

(2) DIEUDONNÉ, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1319.

1° p *est* > 2. Tous les a_i étant ≤ 2, $a_i = \alpha_{i,0}$ et

$$\frac{\Delta_2}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}} = \prod_{i=1}^{i=n} \frac{1}{(a_i)!}\left(\frac{D_0}{DX_i}\right)^{a_i} = \prod_{i=1}^{i=n} \frac{1}{(a_i)!}\frac{\partial^{a_i}}{\partial X_i^{a_i}}$$

et par conséquent f est nécessairement de l'une des formes suivantes :

a. $f \varepsilon A$;

b. $f \varepsilon A[X^p]$;

c. f est de degré 1 par rapport à chacun des X_i:

d. Il existe n polynomes $\varphi_i \varepsilon A[X^p]$ tels que : $f = \sum_{i=1}^{i=n} X_i \varphi_i(X)$.

La réciproque est immédiate.

2° $p = 2$:

$$\frac{\Delta_2}{\Delta X_1^{a_1}\ldots\Delta X_n^{a_n}} = \begin{cases} \dfrac{D_0}{DX_i}\dfrac{D_0}{DX_j} & \text{pour } i \neq j. \\ \dfrac{D_1}{DX_i} \end{cases}$$

où f est alors nécessairement de l'une des formes suivantes :

a. $f \varepsilon A$;

b. f est de degré 1 par rapport à chacun des X_i;

c. $f \varepsilon A[X^4]$;

d. Il existe n polynomes $\varphi_i \varepsilon A[X^4]$ tels que : $f = \sum_{i=1}^{i=n} X_i \varphi_i(x)$.

La réciproque est immédiate.

On notera que dans l'un et l'autre cas, l'indice du premier des $\mathcal{Y}_m$ non nul est une puissance de p.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Termes variationnels dans le modèle limite central.* Note de M. **Michel Loève**, présentée par M. Henri Villat.

Relations entre propriétés limites des suites de variables aléatoires uniformément asymptotiquement négligeables et propriétés limites des termes variationnels de ces suites; les résultats énoncés étendent et complètent ceux relatifs aux extrema de ces suites donnés dans une Note précédente ([1]).

Soient k, r, $s = 1, 2, \ldots, k_n$ où $k_n \to \infty$; sauf mention contraire, les limites sont prises pour $n \to \infty$. Soient $X_{n,k}$ des variables aléatoires à fonctions de distribution $F_{n,k}(x)$, indépendantes pour chaque n fixe, et telles que $X_{n,k} \to 0$ en probabilité uniformément en k. Soient $Y_{n,1} \leq Y_{n,2} \leq \ldots \leq Y_{n,k_n}$ les termes

([1]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1585.

variationnels de la suite $X_{n,1}, X_{n,2}, \ldots, X_{n,k_n}$, de sorte que $Y_{n,1} = \min_k X_{n,k}$ et $Y_{n,k_n} = \max_k X_{n,k}$; posons $Y_n^s = Y_{n,k_n-s+1}$.

Soit $L_n(x) = \sum_k F_{n,k}(x)$ ou $\sum_k \{F_{n,k}(x) - 1\}$, suivant que $x < 0$ ou $x > 0$. La convergence « faible » des suites de fonctions sera une convergence en tout point de continuité de la fonction limite, et sera désignée par $\xrightarrow{f}$. Les hypothèses ci-dessous relatives à $L_n(x)$ sont autant de conditions nécessaires de convergence limite centrale ([2]).

1° *Si* $\liminf_n [r/k_n,\ 1-(r/k_n)] > 0$ [par exemple, si $(r/k_n) \to \rho$ avec $0 < \rho < 1$], *alors* $Y_{n,r} \to 0$ *en probabilité.*

Si de plus la série $\Sigma 1/k_n^2$ *converge* (par exemple, si $k_n \geq n^{\frac{1}{2}} \log n$) *alors* $Y_{n,r} \to 0$ *presque sûrement.*

2° *Si*

(H) $L_n(x) \xrightarrow{f} L(x)$ *pour tout* $x > 0$,

alors, pour tout r fixe,

(C) *la loi de* $Y_{n,r}$ *converge vers la loi à fonction de distribution*

$$G_r(x) = \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^{L(x)} y^{r-1} e^{-y} dy \text{ ou } 1,$$

suivant que $x < 0$ *ou* $x > 0$.

Si

(H′) $L_n(x) \xrightarrow{f} L(x)$ *pour tout* $x > 0$,

alors, pour tout s fixe,

(C′) *la loi de* Y_n^s *converge vers la loi à fonction de distribution*

$$G^s(x) = 0 \text{ ou } \frac{1}{\Gamma(s)} \int_{-L(x)}^{+\infty} y^{s-1} e^{-y} dy,$$

suivant que $x < 0$ *ou* $x > 0$.

3° (H) *et* (H′) *ont lieu si, et seulement si, pour un r et un s fixes,* (C) *et* (C′) *ont lieu.*

Sous ces conditions équivalentes, pour tout r et tout s fixes, les variables aléatoires $Y_{n,r}$ *et* Y_n^s *sont asymptotiquement indépendantes, et la loi de* $Y_n^s - Y_{n,r}$ *converge vers la loi composée des lois à fonction de distribution* $G^s(x)$ *et* $1 - G_r(-x)$.

Remarques. — 1. Les lois limites ci-dessus ne sont pas nécessairement celles de variables aléatoires. Elles le sont lorsque $L(x) \to 0$ pour $x \to \pm\infty$, et elles sont continues à l'origine si $L(x) \to +\infty$ pour $x \uparrow 0$, $L(x) \to -\infty$ pour $x \downarrow 0$.

([2]) *Voir* MICHEL LOÈVE, *Probability theory*, Van Nostrand, New York 1955 (signalons quelques modifications : p. 498, *ajouter* BLANC-LAPIERRE et FORTET, *Fonctions aléatoires*, Masson, Paris 1954; p. 152, 13e ligne avant « *a. s.* » *ajouter* « intégrable »; p. 72, 23e ligne *supprimer* « *if*, and » et l'alinéa suivant).

2. On obtient également les lois jointes des $Y_{n,r}$ et $Y_{n,r'}$, des Y_n^s et $Y_n^{s'}$ (pour r, r', s, s' fixes), etc.

Soit $\psi(u) = \lim_{x \to \infty} \psi^x(u)$, où u varie sur la droite réelle et $\psi^x(u)$ est définie pour $x > 0$ par

$$\psi^x(u) = iau - \frac{b^2}{2} u^2 + \int_{-\infty}^{x} \left(e^{iux} - 1 - \frac{iux}{1 + x^2} \right) d\mathrm{L}(x);$$

la fonction $\mathrm{L}(x)$ est une fonction de P. Lévy, et l'origine est exclue de l'intervalle d'intégration.

Pour simplifier, nous supposons que la fonction $\mathrm{L}(x)$ est continue pour $x > 0$ avec $\mathrm{L}(x) \to -\infty$ lorsque $x \downarrow 0$, et considérons des fonctions $g(x)$ suffisamment régulières. Dans ces conditions

4° *Si la loi de* $S_n = \sum_k X_{n,k}$ *converge vers la loi* (*nécessairement infiniment décomposable*) *à log. de fonction caractéristique* $\psi(u)$, *alors la loi de* $g(Y_n^1) S_n$ *converge vers la loi à fonction caractéristique*

$$\int_0^{+\infty} \exp[iug(x)x + \psi^x(ug(x))\, d(\exp[\mathrm{L}(x)])].$$

Remarques. — 1° On obtient des résultats analogues pour les lois jointes de $g(Y_n^1)$ et S_n, et on peut partir de $Y_{n,1}$ ou $\max_k |X_{nk}|$ au lieu de Y_n^1.

2° Ce qui précède s'applique, avec simplifications, aux termes variationnels correspondant aux $|X_{n,k}|$.

3° Signalons le cas particulier des suites de sommes normées de variables aléatoires X_1, X_2, ... (et lois limites des S_n de classe L de Paul Lévy); lorsque X_1, X_2, ... sont identiquement distribuées (donc les lois limites des S_n sont stables) — les termes variationnels sont d'habitude étudiés dans ce cas seulement, les propriétés énoncées contiennent des résultats de Darling [3] et de Gnedenko [4].

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les problèmes de communications métriques.* Note de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Joseph Pérès.

On dira qu'un problème de communications est *métrique* (opposé à *discret* ou *booléen*) si la fonction de perte est une forme quadratique définie $\mathcal{L}(\xi - x)$ ne s'annulant que pour $\xi = x$, entre les vecteurs ξ et x qui représentent respectivement l'*état à transmettre* et l'*état décodé* (on dit aussi : *estimé*) [1].

---

(3) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 95-107.

(4) *Ukraïn. Matem. Journ.*, 5, 1953, p. 291-298.

(1) B. Mandelbrot, *Publ. Inst. Stat. Univer. Paris*, 2, 1953, p. 55.

Dans ce cadre rentrent évidemment les problèmes classiques d'estimation (et ceux propres aux séries temporelles) mais aussi l'analyse discriminative ([2]) et la Théorie des « D^2-statistics » de P. C. Mahanalobis ([3]).

On supposera désormais que ξ possède une distribution *a priori*.

Dans la pratique la transmission de l'état de ξ comportera les étapes suivantes :

1° une *partition du domaine de variation* Ω de ξ en sous-domaines disjoints $\Omega_i (i \in I)$;

2° l'*émission d'un message* $\mu_i (i \in I)$ repérant de façon codée celui des Ω_i qui contient ξ dans l'épreuve considérée;

3° la *transmission de* μ_i qui, reçu sous forme d'un message $m_j (j \in J)$, n'est identique à μ_i que si la transmission est exempte de bruit;

4° *Le décodage de* m_j c'est-à-dire l'attribution à tout m_j d'une valeur estimée x_j telle qu'en moyenne (à la fois sur la répartition *a priori* de ξ et la répartition des erreurs de transmission), $\mathcal{L}(\xi - x)$ soit minimum.

On introduira les notations suivantes :

$P(i, j)$, probabilité *a priori* pour que $\mu = \mu_i$ et $m = m_j$;

$\pi_i = \sum_j P(i, j)$, probabilité *a priori* pour que $\mu = \mu_i$;

$p_j = \sum_j P(i, j)$, probabilité *a priori* pour que $m = m_j$;

E_i, opérateur de moyenne conditionnelle quand $\mu = \mu_i$;

E^j, opérateur de moyenne conditionnelle quand $m = m_j$;

$E = \sum_i \pi_i E_i = \sum_j p_j E^j$;

$\eta_i = E_i \xi$, valeur moyenne (*a priori*) de ξ quand $\mu = \mu_i$;

$y_j = E^j \xi$, valeur moyenne (*a posteriori*) de ξ quand $m = m_j$.

Évidemment :

$$\bar{\xi} = E y = E \eta = E \xi.$$

On supposera pour simplifier que $\mathcal{L}(\xi - x)$ est la norme du vecteur $\xi - x$, c'est-à-dire que les erreurs sur toutes les composantes ont la même pondération.

1° *Le décodage est optimal quand on choisit pour chaque* x_j *la valeur* y_j ([4]) :

En effet

$$E(\xi - x)^2 = E(\xi - \eta + \eta - x)^2 = \Sigma \pi_i E_i (\xi - \eta_i)^2 + 2 \sum_i \pi_i E_i (\xi - \eta_i)(\eta_i - x) + E(\eta - x)^2.$$

([2]) R. A. FISHER, *Ann. Eug.*, 7, 1936, p. 179.

([3]) *J. Asiat. Soc. Beng.*, 26, 1930, p. 541.

([4]) Ceci généralise : le théorème II.2-2 dans D. BLACKWELL et M. A. GIRSHICK, *Theory of Games*, New-York, 1954, p. 299.

Le premier terme est indépendant de la transmission et du décodage et est égal à $E(\xi-\bar{\xi})^2 - E(\eta-\bar{\xi})^2$. Le second terme est nul puisque, pour chaque μ_i, les vecteurs $\xi-\eta_i$ et $\eta_i - x$ sont indépendants et que le premier d'entre eux a une valeur moyenne nulle. Le troisième terme s'écrit encore : $\sum_j p_j[E^j(\eta)^2 - 2x_j E^j\eta + x_j^2]$ et atteint bien son minimum : $E(\eta-\bar{\xi})^2 - E(y-\bar{\xi})^2$ pour $x_j = E^j\eta = y_j$. On observera que si Ω est décomposable en sous-espaces $\Omega^{(\alpha)}$ tels que les projections correspondantes $\xi^{(\alpha)}$ de ξ soient indépendantes et que l'on effectue le codage et la transmission de telle sorte que les erreurs soient indépendantes elles aussi, alors, d'une part x est une somme de vecteurs indépendants $y^{(\alpha)}$, d'autre part $E(\xi-x)^2$ est une somme de termes de même forme relatifs à chacune des projections.

Il est logique de normaliser $E(\xi-x)^2$ et de considérer comme mesure de l'efficacité de l'ensemble du processus de communication le rapport

$$\lambda = 1 - \frac{E(\xi-x)^2}{E(\xi-\bar{\xi})^2}.$$

Les résultats précédents montrent alors que la valeur maximum de λ est de la forme $\varkappa\tau$ où les coefficients

$$\varkappa = \frac{E(\eta-\bar{\xi})^2}{E(\xi-\bar{\xi})^2} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{E(y-\bar{\xi})^2}{E(\eta-\bar{\xi})^2}$$

sont toujours compris entre 0 et 1.

Le premier ne dépend que de la partition $\{\Omega_i\}$ et exprime donc la perte d'information due au groupage qui remplace les ξ par les η [*cf.* ([5])]. Le second au contraire dépend à la fois de y et des paramètres caractérisant la transmission et quelques soient les x, n'est égal à 1, que si la transmission est sans bruit.

Dans le cas important où $I = J$ et où les probabilités $P(i, i).\pi_i^{-1}$ sont uniformément $\geq 1-\varepsilon$, on montre que

$$\tau \geq 1 - \max\left(\frac{P(i,j)+P(j,i)}{\pi_i\pi_j}\right) \geq 1 - \varepsilon \max(\pi_i^{-1}+\pi_j^{-1}),$$

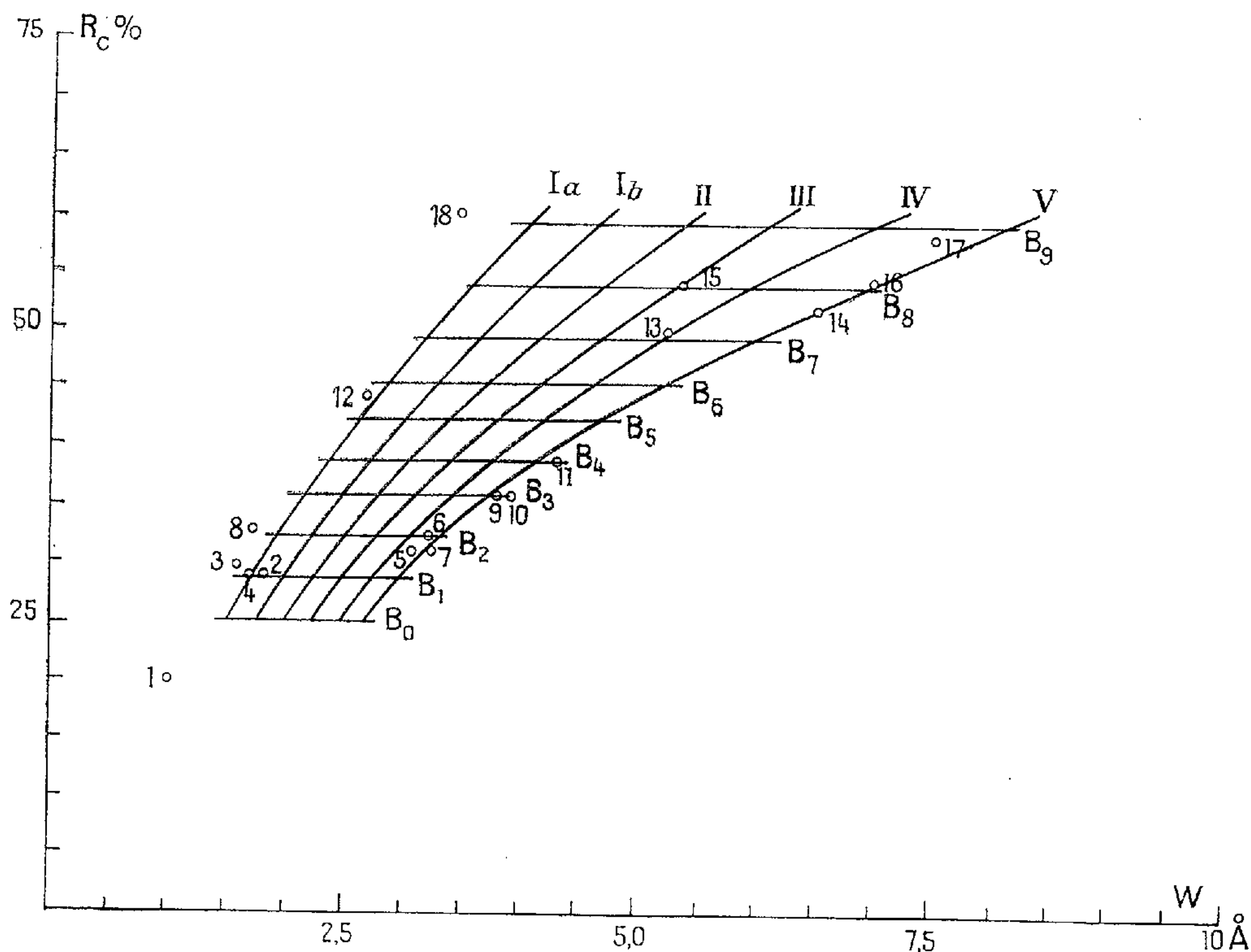
en considérant le décodage (non optimal) qui consiste à prendre $x_j = \eta_j$ puisque alors $E(\eta - x)^2 = \sum_{ij} P(i,j)(\eta_i - \eta_j)^2$.

([5]) M. P. Schützenberger, *Publ. Inst. Stat. Univers. Paris*, 1953, p. 49 et seq.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur une méthode de classification des étoiles* B. Note (*) de M. **Hector Rojas** et Mme **Renée Herman**, présentée par M. André Danjon.

On propose un procédé de classification des étoiles B, basé uniquement sur la mesure des largeurs équivalentes W et des profondeurs centrales R_c des raies H_ε, H_ζ et H_γ de la série de Balmer. Ce procédé est établi théoriquement à partir des contours des ailes de raies, calculées par Verweij, et des profondeurs centrales, estimées grossièrement à l'aide d'une méthode très simplifiée due à Unsöld.

Au cours d'une étude photométrique de l'intensité, en absorption, des raies de la série de Balmer de l'hydrogène dans les étoiles B, nous avons mesuré les profondeurs centrales R_c et les largeurs équivalentes W. On sait que la détermination de ces deux grandeurs permet, en principe, de classer les étoiles, tant au point de vue du type spectral que de la classe de luminosité. Pour les raies de Balmer des étoiles B, fortement élargies par effet Stark, on peut utiliser un spectrographe à faible dispersion. Les clichés que nous avons



mesurés ont été pris à l'aide du spectrographe à un prisme attaché au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. La dispersion à H_ε, H_ζ et H_γ est respectivement de 50, 59 et 77 A/mm. L'examen des mesures de Williams (1936) et de Günther (1933) nous a permis de mettre en évidence une relation

(*) Séance du 7 février 1955.

grossièrement linéaire entre R_c et W, la pente de la droite variant avec la classe de luminosité. Nous avons cherché à établir théoriquement une telle relation. Malheureusement, le calcul du contour de raies ne peut être fait avec précision. Toutefois, Verweij (1936) a déterminé le contour des raies de la série de Balmer, élargies par effet Stark, pour des températures et des gravités variées. Divers auteurs ont montré depuis l'insuffisance de la théorie de Holtzmarck. Les calculs de Verweij sont néanmoins applicables aux ailes des raies. Pour le centre, nous avons employé un calcul simplifié d'Unsöld admettant un équilibre thermique à la température de surface T_0 et une approximation linéaire pour le flux de rayonnement. Le contour que nous admettons a été obtenu en reliant par continuité les ailes calculées par Verweij et l'intensité centrale d'après Unsöld.

Pour construire les contours relatifs aux différentes classes spectrales et de luminosité, il faut déterminer les valeurs de T_e et g correspondantes. Les températures admises sont assez voisines de l'échelle de Kuiper. Les valeurs de g ont été obtenues en admettant les magnitudes absolues de P. C. Keenan et W. W. Morgan (*Astrophysics*, Hyneck, 1951). A partir de celles-ci, on peut déduire les magnitudes absolues bolométriques puis la valeur de g. Pour chaque couple de valeurs (T_e, g), on peut tracer le contour de la raie H_γ par interpolation entre les données de Verweij. On a mesuré la surface équivalente de chacune des raies ainsi tracées et construit le diagramme (W, R*c*) correspondant.

							Ha.	
Étoiles.	W (Å).	R_c (%).	Cl.	MJ.	Ch. D.	Mz.	(1).	(2).
1. α *Cam*	1,0	20	O_9 (I*a*)	$O_{9,5}$ (I*ab*)	$O_{9,5}$ (I*ab*)	$O_{9,5}$ (I*a*)	$O_{9,5}$ (I*a*)	–
2. 69 *Cyg*	1,8	29	B_1 (I*a*)	B_0 (I*b*)	–	–	O_9 (I*b*)	–
3. χ *Cas*	1,6	30	B_1 (I*a*)	B_1 (I*a*)	$B_{0,5}$ (I*ab*)		B_1 (I*a*)	–
4. ρ *Leo*	1,7	29	B_1 (I*a*)	B_1 (I*b*)	B_2 (I*a*)	B_1 (I*b*)	B_1 (I*b*)	–
5. 25 *Ori*	3,1	31	$B_{1,5}$ (V)	(B_{3ne})	B_2 (III)	B_2 (V)	–	–
6. 120 *Tau*	3,2	32	B_2 (V)	–		B_2 (IV)	–	–
7. HD 208 682 ..	3,2	31	$B_{1,5}$ (V)	(B_3)		(B_2) (IV)	–	–
8. 3 *Gem*	1,7	33	B_2 (I*a*)	$B_{2,5}$ (I*b*)	–	–	–	–
9. 105 *Tau*	3,8	36	B_3 (V)	(B_{3p})	–	(B_{3p}) (V)	–	–
10. 28 *Cyg*	3,9	36	B_3 (V)	(B_3)	–	B_3 (V)	–	–
11. 66 *Oph*	4,3	39	B_4 (V)	(B_{5ne})	–	(B_3) (V)	–	–
12. 67 *Oph*	2,7	44	B_6 (I*a*)	B_5 (I*b*)	B_5 (I*ab*)	B_5 (I*b*)	B_5 (I*b*)	B_5 (I*b*)
13. ν *Gem*	5,2	50	B_7 (IV)	–	–	B_7 (IV)	–	–
14. 25 *Peg*	6,5	52	$B_{7,5}$ (V)	(B_{8ne})		(B_8) (V)	–	–
15. Φ *And*	5,4	54	B_8 (III)	–	B_8 (III	–	–	–
16. 4 *Her*	7,0	54	B_8 (V)	B_{9e}	B_8 (V)	(B_8) (V)	–	–
17. 183 914	7,5	58	B_9 (V)	B_8 (V)	–	–	–	–
18. 4 *Lac*	3,5	60	B_9 (I*a*)	B_9 (I*ab*)	B_9 (I*b*)	B_9 (I*ab*)	B_9 (I*b*)	B_9 (I*b*)

Cl, classement déduit de notre graphique. — MJ, classement de Morgan et Johnson (1953). — Ch. D, classement de Chalonge et Divan (1952). — Mz, classement de luminosité de Miczaïka (1951). — Ha, classement de Mme Hack (1954) : (1). classification basée sur le rapport Hδ/D; (2), classification basée sur le rapport Hδ/HeI 4026.

Nous avons déterminé, à l'aide de ce diagramme, le type spectral de quelques étoiles, classées déjà par d'autres auteurs. Les nombres utilisés sont les moyennes des trois raies H_ε, H_ζ et H_γ. L'expérience et la théorie montrent en effet que l'intensité varie peu pour ces trois raies. Il n'en est plus de même pour H_α et H_β.

Nous avons porté, dans le tableau ci-dessus, notre classement et celui d'autres auteurs. Ce procédé, bien qu'un peu laborieux, a l'avantage d'utiliser le domaine visible, d'opérer en lumière monochromatique, et de mettre aisément en évidence l'existence d'enveloppes.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la variation des brillances absolues dans la couronne avec le cycle solaire.* Note (*) de M. **William Abbott**, présentée par M. André Danjon.

Ayant discuté, dans le programme des travaux du Laboratoire de Radio-astronomie de l'Institut d'Astrophysique, les observations photovisuelles de la couronne faites pendant les éclipses totales, et notamment : *a.* les mesures photométriques relatives et absolues, et *b.* les mesures photométriques globales, nous avons établi une relation graphique entre les brillances absolues dans la couronne, et leurs distances moyennes, ρ_m, du limbe en fonction de la phase du cycle undécennal, relation donnant la brillance absolue photovisuelle d'une isophote de rayon moyen, ρ_m, ou la distance moyenne, ρ_m, d'une brillance absolue déterminée. Après avoir dépouillé les mesures d'éclipses du XXe siècle, nous nous sommes limité à cinq éclipses répondant à nos exigences, la qualité des observations étant un élément décisif. Ces éclipses sont celles de 1914, 1929 (2) et (3), 1937 (4) et (5), 1941 (6), 1945 (7) et (8).

Phases. — Le cycle décimal standard que nous avons adopté a le maximum à la phase, 0,00 et le minimum, par définition à la phase 0,60.

Calcul des brillances. — Le calcul des brillances a été fait d'après une méthode que nous exposerons en détail ailleurs. Nous avons pris sept brillances déterminées A, B, C, D, E, F, G, dont les valeurs sont données dans

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) Ramberg, *Stockholm Obs. Ann.*, B, 17, 1953.

(2) Danjon, *Annales du Bureau des Long.*, 2, 1938, B, 9.

(3) Von Klüber, *Z. Astrph.*, B, 2, 1931, p. 289.

(4) R. Richtmayer, *American Geogr. Soc. Papers*, Éclipse Sér. n° 1, 1939.

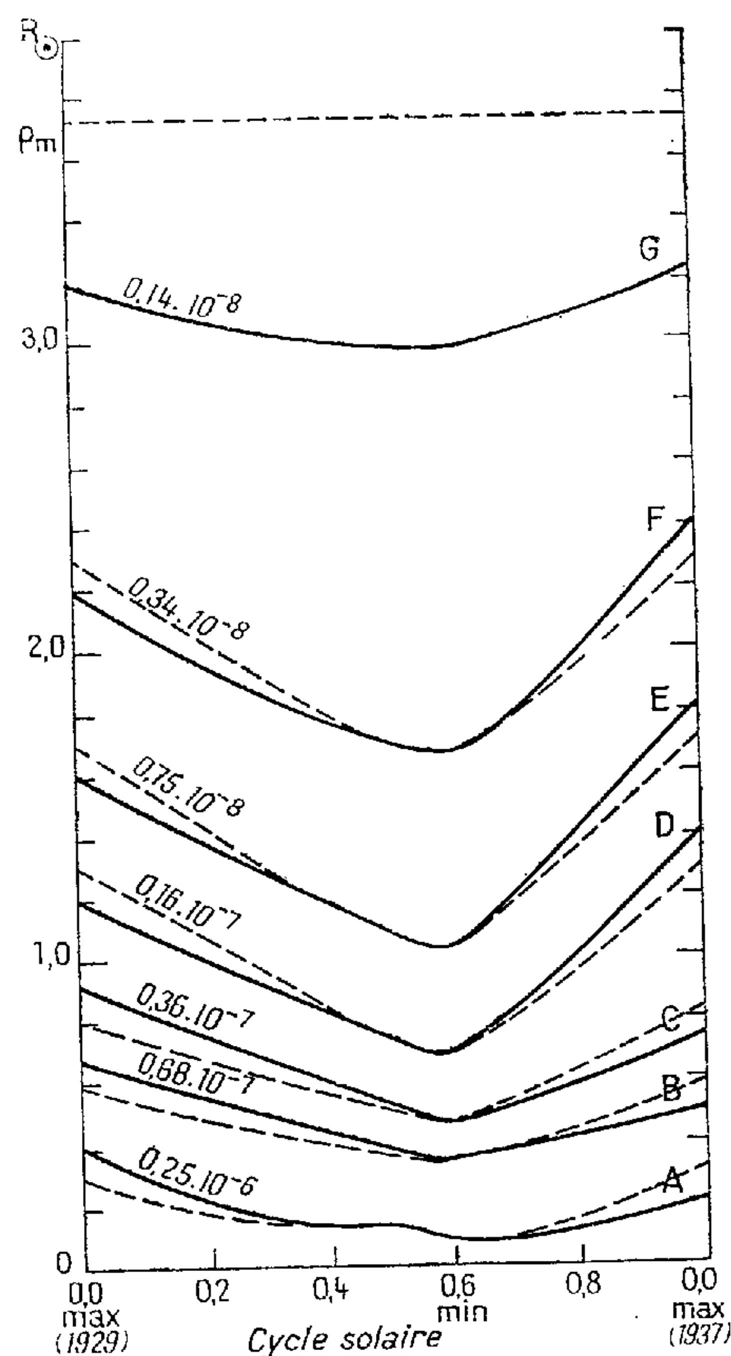
(5) Mac Nally et Willis, *ibid.*

(6) Chitinskaïa, *Notes Scient.* (russe), Série Mathém., 20, Leningrad, 1949, p. 7.

(7) Nikonov et Nikonova, *Publ. Obs. Astrph. Crimée*, 1, fasc. 1, p. 85.

(8) Ramberg, *Stockholm Obs. Ann.*, B, 16, n° 3.

le tableau ci-dessous, et leurs distances moyennes ρ_m, en fonction de la phase ont été repérées. Ces distances moyennes sont données dans le tableau, en



Variation des distances moyennes des brillances photovisuelles absolues au limbe, en fonction du cycle solaire. *Courbes pleines* : mesures; *Courbes pointillées* : valables pour un cycle quelconque.

unités de rayon solaire. L'unité de brillance absolue est la brillance moyenne du disque solaire.

		ρ_m.						
		A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Écl.	Ph.	$0{,}25.10^{-6}$.	$0{,}68.10^{-7}$.	$0{,}36.10^{-7}$.	$0{,}17.10^{-7}$.	$0{,}75.10^{-8}$.	$0{,}34.10^{-8}$.	$0{,}14.10^{-8}$.
1929	0,00...	0,40	0,66	0,89	1,20	1,60	2,20	3,20
1937	0,00...	0,22	0,50	0,76	1,40	1,80	2,40	3,25
1941	0,30...	0,16	0,50	0,66	0,90	–	–	–
1945	0,60...	0,14	0,34	0,51	0,68	1,02	1,67	2,98
1914	0,65...	0,09	0,38	0,44	0,75	1,10	1,69	–

Conclusions. — Les courbes pleines de la figure 1 ont été tracées d'après les mesures, les courbes pointillées sont ces mêmes courbes normalisées et variables pour un cycle quelconque. Pour une brillance absolue donnée le gradient $\Delta\rho_m/\Delta t$, ou, pour un point donné, le gradient $\Delta B/\Delta t$, passe par un maximum pour des

valeurs de ρ_m comprises entre $\rho_m = 1,0$ et $2,0\ R_\odot$, qui définissent en somme une zone de variation maxima des brillances absolues au cours du cycle. L'ampleur des variations, qui est petite aux limites de la chromosphère, diminue à nouveau au-delà de $\rho_m = 2,0\ R_\odot$ pour devenir égale à zéro aux environs de $\rho_m = 3,8\ R_\odot$, limite au-delà duquel s'étend la couronne F. Dans la zone de variation maxima, le rapport des brillances absolues entre le minima et le maxima du cycle est 2,2.

ASTROPHYSIQUE. — *Nouvelle détermination de la vitesse angulaire de rotation du Soleil.* Note de M[lle] **Kovina Milošević**, présentée par M. André Danjon.

En mesurant les positions journalières de petites facules de la chromosphère, on a déterminé la vitesse angulaire de rotation du Soleil entre l'équateur et 80°.

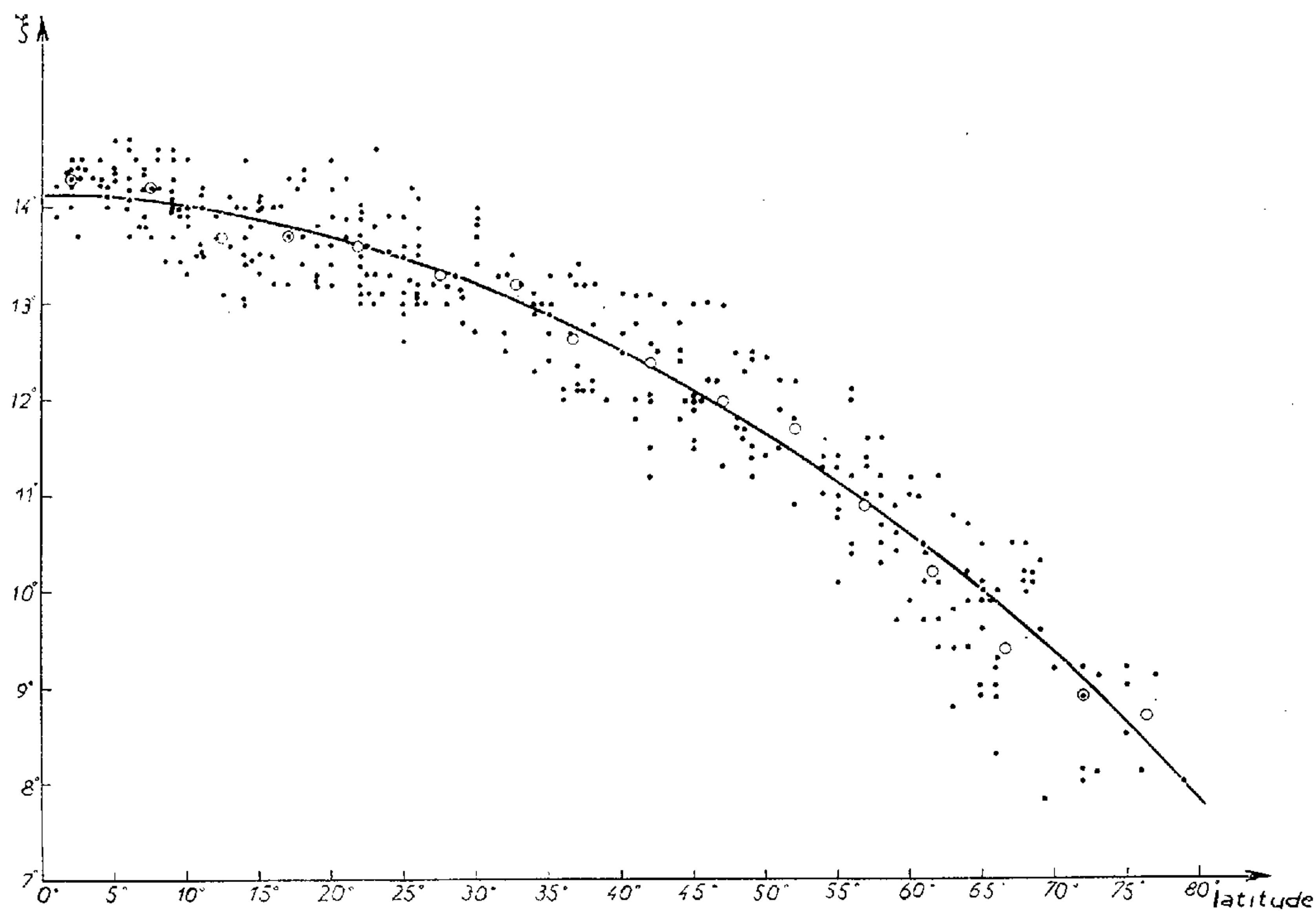
R. Müller (¹) et M. Waldmeier (²) ont signalé que, depuis la diminution de l'activité solaire, de petites facules de courte durée sont fréquemment visibles sur la photosphère à des latitudes élevées (60 à 72° environ). Müller a déterminé leur vitesse angulaire de rotation sidérale qu'il trouve comprise entre 11°,3 et 10°,0 pour les latitudes variant entre 61 et 76°.

Sur les spectrohéliogrammes K_3 de la couche supérieure du calcium ionisé, obtenus à Meudon, nous avons identifié de petites masses brillantes du réseau chromosphérique avec les facules photosphériques, dont Müller indiquait les positions. Comme pour les facules entourant les taches, il y a identité de position entre les facules de la photosphère et celles de la chromosphère; ces dernières sont plus étendues puisque, vers 60° de latitude, leur diamètre ne descend pas au-dessous de 4 000 km, alors que Waldmeier donne 2 300 km comme valeur moyenne de ce diamètre dans la photosphère. On trouve de telles formations à toutes les latitudes sur les clichés K_3, mais leur diamètre, près de l'équateur, peut atteindre 16 000 km. Elles ne semblent pas avoir de mouvement propre et leurs contours, assez nets, permettent de les pointer avec la précision des mesures des taches (0,5 degré héliographique vers le centre du disque, 1° au delà de 30° de distance). En raison de la rareté ou même de l'inexistence de centres d'activité en 1953 et 1954, leur position n'était pas perturbée et il semble permis de les considérer comme liées aux couches du Soleil accessibles à l'observation, et, par suite, comme suivant le mouvement vrai de ces couches. Comme elles apparaissent à toutes les latitudes, il nous a paru intéressant de les utiliser pour déterminer d'une manière *homogène* la rotation du Soleil entre l'équateur et 80°.

Deux causes peuvent altérer la précision des mesures et augmenter leur

(¹) *Z. Astrophysik*, 35, 1954, p. 61.
(²) Communication privée au président de la Commission, 10, U. A. I

dispersion : 1° environ 10 % des facules seulement étaient identifiables sur trois clichés quotidiens, mais, le plus souvent, l'intervalle de temps séparant deux mesures ne dépassait guère 24 h; comme l'erreur sur un pointé peut atteindre 1°, l'erreur totale sur une détermination individuelle peut être de 2°



sur le déplacement quotidien; 2° l'incertitude des pointés est la même sur la latitude; je me suis efforcée de pointer toujours le centre de la facule, mais l'ignorance où nous sommes du mécanisme d'illumination dans la chromosphère, peut, aux hautes latitudes, par un effet de parallaxe, provoquer une erreur systématique atteignant 2 à 3°.

Par comparaison des configurations de points brillants, 338 facules chromosphériques visibles 2 ou 3 jours ont été identifiées, leurs positions mesurées et leur mouvement quotidien déduit de ces positions. Les valeurs individuelles sont portées sur le graphique (points noirs); les ronds blancs figurent les moyennes des valeurs groupées par 5° de latitude, qui sont données dans le tableau ci-dessous :

φ	2°,3	7°,4	12°,4	17°,0	21°,9	26°,5	32°,6	42°,1
ξ	14°,3	14°,2	13°,7	13°,7	13°,6	13°,2	12°,7	12°,4
φ	47°,0	51°,9	56°,8	61°,9	66°,6	71°,9	76°,2	–
ξ	12°,0	11°,7	10°,9	10°,2	9°,4	8°,9	8°,7	–

La formule parabolique

$$\xi = 14°,10 - 3°,23\varphi^2$$

représente bien les observations, alors qu'une formule du type de Faye, en $\sin^2\varphi$ ne peut pas convenir.

Remarquons que, par rapport aux taches ([3]), $\xi = 14°,37 - 2°,77 \sin^2\varphi$ et aux filaments ([4]), $\xi = 14°,43 - 1°,65\varphi^2$, les petites facules présentent une vitesse équatoriale plus faible et un ralentissement polaire plus grand. Il semblerait que les taches et les protubérances provenant de couches profondes où la vitesse angulaire serait plus grande, conserveraient, en émergeant, une partie de leur mouvement propre qui se composerait avec celui des couches superficielles.

RELATIVITÉ. — *Le problème de Cauchy relatif à un schéma fluide-champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Pham Mau Quân**, présentée par M. Joseph Pérès.

La compatibilité des équations fondamentales du champ données dans une Note précédente ([1]), est étudiée par le moyen d'une analyse du problème de Cauchy.

1. Étant donné dans l'espace-temps V_4 de la relativité générale, de métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$, un domaine D occupé par un fluide parfait avec champ électromagnétique, on se propose d'étudier la structure des équations fondamentales du champ au moyen de la solution du problème de Cauchy.

Le champ de gravitation $g_{\alpha\beta}$ est supposé satisfaire aux équations d'Einstein

$$S_{\alpha\beta} \equiv R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} R g_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta}. \tag{1.1}$$

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} - (u_\alpha q_\beta + u_\beta q_\alpha) + \tau_{\alpha\beta} - (1 - lm)\, \tau_{\alpha\rho} u^\rho u_\beta. \tag{1.2}$$

$$q_\alpha = -\varkappa\, \partial_\rho \theta (g^\rho_\alpha - u^\rho u_\alpha); \qquad \nabla_\alpha q^\alpha = \overset{\star}{c} \rho u^\alpha \partial_\alpha \theta - \frac{\overset{\star}{l}}{\rho} u^\alpha \partial_\alpha \rho. \tag{1.3}$$

$$\rho = \varphi(p, \theta). \tag{1.4}$$

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} (G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu}) - G_{\lambda\alpha} H^\lambda{}_\beta. \tag{1.5}$$

$$\varpi_\beta \equiv g^{\alpha\rho} \nabla_\alpha G_{\rho\beta} = \delta u_\beta + \sigma u^\rho H_{\rho\beta}; \qquad \mathcal{E}^\beta \equiv \nabla_\alpha \overset{\star}{H}{}^{\alpha\beta} = 0. \tag{1.6}$$

$$u^\alpha G_{\alpha\beta} = l u^\alpha H_{\alpha\beta}; \qquad m u^\alpha \overset{\star}{G}_{\alpha\beta} = u^\alpha \overset{\star}{H}_{\alpha\beta}. \tag{1.7}$$

Énoncé du problème. — *Étant donnés sur une hypersurface* S, *le champ de gravitation par les* $(g_{\alpha\beta}, \partial_\lambda g_{\alpha\beta})$, *le champ de température par les* $(\theta, \partial_\lambda \theta)$ *et le champ électromagnétique par les* $(H_{\alpha\beta})$, *déterminer* $(g_{\alpha\beta}, \theta, H_{\alpha\beta})$ *au voisinage de* S *dans leur domaine d'existence.*

([3]) H. W. Newton et M. L. Nunn, *M. N.*, 111, 1951, p. 420.

([4]) L. et M. d'Azambuja, *Ann. Obs. Paris-Meudon*, 6, 1948, p. 145.

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) Pham Mau Quân, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 598.

On posera dans la suite $E^\beta = u_\alpha H^{\alpha\beta}$. Tout indice grec prend l'une des valeurs 0, 1, 2, 3; tout indice latin, les valeurs 1, 2, 3.

2. L'hypersurface S étant définie localement par l'équation $x^0 = 0$, les équations d'Einstein (1.1) sont équivalentes pour $g^{00} \neq 0$, à l'ensemble des deux systèmes

$$(2.1)\qquad R_{ij} = \chi\Big\{(\rho + p)u_i u_j - \frac{1}{2}[\rho - p - (1 - lm)\tau^{\lambda\mu}u_\lambda u_\mu]g_{ij} - (u_i q_j + u_j q_i) + \tau_{ij} - (1 - lm)\tau_{i\rho}u^\rho u_j\Big\},$$

$$(2.2)\qquad S^0_\lambda = \chi[(\rho + p)u^0 u_\lambda - p g^0_\lambda - (u^0 q_\lambda + u_\lambda q^0) + \tau^0{}_\lambda - (1 - lm)\tau^{0\rho}u_\rho u_\lambda],$$

où les S^0_λ ont des valeurs connues sur S ([2]).

Les équations (2.2) jointes au caractère unitaire de u_λ et à l'équation d'état (1.4) déterminent les p, u^λ. Les équations (2.1) donnent alors les $\partial_{00} g_{ij}$.

On déduit ensuite des équations de Maxwell (1.6) la valeur de

$$(2.3)\qquad \mathcal{D}^0 \equiv g^{0\beta}\mathcal{D}_\beta = \frac{1}{m}[g^{i\rho} - (1 - lm)u^i u^\rho]g^{0\beta}\nabla_i H_{\rho\beta} + \frac{1 - lm}{m}[H_{\sigma\rho}g^{i\rho}\nabla_i(u^\rho u^\sigma) - H_{\sigma\rho}g^{0\rho}\nabla_i(u^i u^\sigma)]$$

qui ne dépend pas des dérivées obliques $\partial_0 H_{\alpha\beta}$ et $\partial_0 u^\alpha$. L'équation

$$\mathcal{D}^0 = \delta u^0 + \sigma u_\alpha H^{\alpha 0}$$

détermine donc la densité de charge δ, si $u^0 \neq 0$.

3. Le calcul des valeurs sur S des quantités $\partial_0 p$, $\partial_0 u^\lambda$, $\partial_{00}\theta$, s'effectue à l'aide des conditions de conservation $\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$ et de l'équation de conduction thermique (1.3). Pour $U^0 \equiv (\rho + p - \varkappa u^\rho \partial_\rho \theta)u^0 - q^0 - (1 - lm)\tau^{0\rho}u_\rho \neq 0$, les $\partial_0 u^\lambda$ sont immédiatement connues dès que les autres inconnues ont été évaluées.

Introduisant les inconnues auxiliaires : $Z = u^\rho \partial_\rho \theta$, $X_1 = H^{\lambda\mu}H_{\lambda\rho}u_\mu \partial_0 u^\rho$, $X_2 = u^\lambda H_{\lambda\rho}\partial_0 u^\rho$, $X_3 = H^{\lambda 0}H_{\lambda\rho}\partial_0 u^\rho$, on déduit des équations signalées le système linéaire :

$$\frac{l}{\rho}\frac{\partial\varphi}{\partial p}\partial_0 p + \varkappa Z \partial_0 u^0 - \varkappa g^{00}\partial_{00}\theta + \varkappa u^0 \partial_0 Z = H_1,$$

$$u^0\frac{\partial\varphi}{\partial p}\partial_0 p + \Big(\rho + p - \varkappa Z - \frac{1 - lm}{4}G^{\lambda\mu}H_{\lambda\mu}\Big)\partial_0 u^0 + \varkappa[g^{00} + (u^0)^2]\partial_{00}\theta - 2\varkappa u^0\partial_0 Z - \frac{1 - lm}{m}u^0 X_1 + \frac{1 - lm}{m}X_2 - \frac{(1 - lm)^2}{m}E^0 X_3 = H_2,$$

([2]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électro-magnétisme* (Masson, 1955).

$$[g^{00}-(u^0)^2]\,\partial_0 p-(U^0-q^0)\,\partial_0 u^0-\varkappa[g^{00}-(u^0)^2]\,\partial_{00}\theta-\frac{1-lm}{m}[g^{00}-(u^0)^2]\,X_1=H_3,$$

$$q^0\partial_0 p+\varkappa^2(\Delta_1\theta-Z^2)\,\partial_0 u^0-\varkappa[U^0+q^0]\,u^0\partial_{00}\theta-U^0\partial_0 Z-\frac{1-lm}{m}q^0X_1=H_4,$$

$$(g^{0\beta}-u^0u^\beta)\,E^\lambda H_{\lambda\beta}\partial_0 p+E^\lambda H_{\lambda\beta}q^\beta\partial_0 u^0$$
$$-\varkappa(g^{0\beta}-u^0u^\beta)\,E^\lambda H_{\lambda\beta}u^0\partial_{00}\theta-\Big[U^0+\frac{1-lm}{m}(g^{0\beta}-u^0u^\beta)\,E^\lambda H_{\lambda\beta}\Big]X_1=H_5,$$

$$(g^{0\beta}-u^0u^\beta)\,H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}\partial_0 p+H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}q^\beta\partial_0 u^0$$
$$-\varkappa(g^{0\beta}-u^0u^\beta)\,H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}u^0\partial_{00}\theta-\frac{1-lm}{m}(g^{0\beta}-u^0u^\beta)\,H^{\lambda 0}H_{\lambda\beta}X_1-U^0X_2=H_6,$$

$$E^0\partial_0 p+E_\beta q^\beta\partial_0 u^0-\varkappa E^0u^0\partial_{00}\theta-\frac{1-lm}{m}E^0X_1-U^0X_3=H_7.$$

où les $H_1\ldots H_7$ désignent des quantités à valeurs connues sur S.

4. La détermination des $\partial_0 H_{\alpha\beta}$ se fait à l'aide des équations de Maxwell (1.6) qui, compte tenu des équations de liaison, sont équivalentes à l'ensemble des deux systèmes

$$(4.1)\quad \mathcal{D}_i\equiv\frac{1}{m}[g^{00}-(1-lm)(u^0)^2]\,\partial_0 H_{0i}+\frac{1}{m}[g^{0j}-(1-lm)u^0u^j]\,\partial_0 H_{ji}+\Phi_i=\delta u_i+\sigma u^\rho H_{\rho i},$$

$$(4.2)\quad \mathcal{E}^i\equiv\frac{1}{2}\eta^{0jki}\,\partial_0 H_{jk}+\psi^i=0,$$

où les Φ_i et ψ^i ont des valeurs connues sur S, et aux équations

$$(4.3)\quad \mathcal{D}^0=\delta u^0+\sigma u_\rho H^{\rho 0},\qquad \mathcal{E}^0\equiv\frac{1}{2}\eta^{ijk0}\,\partial_i H_{jk}=0$$

identiquement vérifiées sur S.

Les équations (4.2) donnent les $\partial_0 H_{ji}$ qu'on porte dans les équations (4.1) qui déterminent les $\partial_0 H_{0i}$ si $g^{00}-(1-lm)(u^0)^2\neq 0$.

5. Le calcul précédent peut être poursuivi par des dérivations successives. Ainsi, sauf sur des variétés exceptionnelles, le problème de Cauchy posé admet une solution, au moins sous des données analytiques.

Les calculs et démonstrations détaillés paraîtront ailleurs, ainsi que l'étude des variétés exceptionnelles.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la thermodynamique des solutions déliées. Cas de deux composantes en une phase, la température et la pression restant constantes.* Note (*) de M. **Kyrille Popoff**, présentée par Maurice Roy.

Comme application des équations que nous avons établies dans nos Notes précédentes ([1]) considérons les processus thermodynamiques au sein d'une

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) K. Popoff, *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 698; 238, 1954, p. 331 et 239, 1954, p. 1192.

solution aqueuse de l'acide acétique $H_4C_2O_2$, dans le cas où la température et la pression restent constantes. Prenons comme point de départ la théorie des solutions déliées de Max Planck.

L'unique changement considérable au point de vue pratique consiste dans la dissociation de $H_4C_2O_2$ en ses ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}_3C_2O_2$. Soient

$$n_0 H_2O, \quad n_1 H_4C_2O_2, \quad n_2\overset{+}{H}, \quad n_3\overset{-}{H}_3C_2O_2,$$

n_0, n_1, n_2, n_3 désignant les nombres respectifs de moles dans la solution considérée.

La fonction

$$\Phi = S - \frac{U+pV}{T} \qquad \text{(S, entropie; U, énergie interne du système)},$$

dont le maximum caractérise l'état de l'équilibre thermodynamique, dans le cas où la température et la pression restent constantes, est ici

$$\Phi = n_0(\varphi_0 - R\log c_0) + n_1(\varphi_1 - R\log c_1) + n_2(\varphi_2 - R\log c_2) + n_3(\varphi_3 - R\log c_3) \quad (^2),$$

où

$$\varphi_i = S_i - \frac{u_i + pv_i}{T}.$$

La valeur de φ_i, correspondant à une mole du composant d'indice i, est indépendante des nombres n_0, n_1, n_2, n_3 et

$$C_i = \frac{n_i}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3}$$

est la concentration du composant i

Le système considéré étant fermé, les sommes

$$2n_0 + 4n_1 + n_2 + 3n_3 = a, \qquad n_0 + 2n_1 + 2n_3 = b, \qquad 2n_1 + 2n_3 = c,$$

restent constantes. Les deux dernières de ces équations donnent $n_0 = b - c$, c'est-à-dire que le nombre des moles H_2O reste constant pendant le processus et par conséquent les $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}_3C_2O_2$ peuvent être considérés comme provenant de la dissociation de $H_4C_2O_2$ en ses ions, ce qui donne $n_2 = n_3$. En posant partout $n_3 = n_2$, les équations ci-dessus deviennent

$$2n_0 + 4n_1 + 4n_2 = a, \qquad n_0 + 2n_1 + 2n_2 = b, \qquad 2n_1 + 2n_2 = c,$$

d'où l'on tire

$$a = 2b, \qquad n_2 = \frac{c}{2} - n_1, \qquad n_3 = \frac{c}{2} - n_1, \qquad n_0 = b - c,$$

et par conséquent

$$c_0 = \frac{b-c}{b-n_1}, \qquad c_1 = \frac{n_1}{b-n_1}, \qquad c_2 = c_3 = \frac{\frac{c}{2} - n_1}{b-n_1}.$$

(2) MAX PLANCK, *Thermodynamik*, Berlin und Leipzig, 1930, Walter de Gruyer, p. 230.

La température et la pression restant constantes, l'unique variable indépendante est ici n_1. Soit $\Phi(n_1)$ la valeur de Φ exprimé en fonction de n_1. L'équation $d\Phi(n_1)/dn_1 = 0$ détermine la valeur n_1^0 de n_1 à l'état de l'équilibre thermodynamique à la température T et la pression p constantes. Pour qu'on ait l'équilibre il faut que tous les n_i correspondant à n_1^0 soient positifs.

Soit $[d^2\Phi(n_1)/dn_1^2]_0 = -A$ la valeur de la dérivée seconde de $\Phi(n_1)$ pour $n_1 = n_1^0$. Elle est, comme nous le verrons plus bas, négative, lorsque les n_i sont positifs.

On a ainsi pour $\Delta\Phi = \Phi(n_1) - \Phi(n_1^0)$, qui intervient dans les équations du processus irréversible

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\Phi(n_1)}{dn_1^2}\right)_0 \delta n_1^2, \qquad \text{avec} \quad \delta n_1 = n_1 - n_1^0.$$

Par conséquent

$$\frac{d^2(\delta n_1)}{dt^2} = -\left(\frac{d(\Delta\Phi(n_1))}{d\,\delta n_1}\right)_0 \delta n_1 = A\,\delta n_1.$$

L'intégrale de cette équation, tendant vers zéro pour $t = +\infty$, est ici

$$\delta n_1 = C\, e^{\sqrt{A}\,t}, \qquad \text{avec} \quad C = (\delta n_1)^0,$$

où $(\delta n_1)^0$ est la valeur de δn_1 pour $t = 0$.

De là on tire, pour le flux de δn_1,

$$\frac{d\,\delta n_1}{dt} = -\sqrt{A}\,C\,e^{-\sqrt{A}\,t} = -\sqrt{A}\,\delta n_1.$$

Un calcul facile donne immédiatement

$$\frac{d\Phi(n_1)}{dn_1} = (\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) - R\left[\log n_1 - 2\log\left(\frac{c}{2} - n_1\right) + 2\log(b - n_1)\right]$$

et

$$\frac{d^2\Phi(n_1)}{dn_1^2} = -R\left[\frac{1}{n_1} + \frac{2}{\dfrac{c}{2} - n_1} - \frac{2}{b - n_1}\right] = -R\left[\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} - \frac{2}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3}\right].$$

ULTRASONS. — *Influence de la forme et de la nature du vase d'expérience dans l'action des ultrasons.* Note de M. **André Dognon** et M[lle] **Yvonne Simonot**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Continuant l'étude des facteurs expérimentaux capables d'influencer l'action des ultrasons [1], nous envisagerons ici le rôle de la hauteur du liquide, de la forme du vase, de la nature des parois.

---

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 608.

Hauteur du liquide. — Un tube de matière plastique, d'environ 3 cm de diamètre, reçoit par le fond un faisceau ultrasonore (960 kHz). Dans le liquide qu'il contient plonge un petit thermocouple picéiné capable de mesurer de façon continue une puissance de l'ordre de quelques centièmes de watt par centimètre carré. Si l'on ajoute lentement des gouttes de liquide, on obtient une variation périodique très ample qui traduit un effet interférométrique, un maximum apparaissant chaque fois que la hauteur du liquide est un nombre entier de demi-longueurs d'onde. On peut répéter l'expérience avec, par exemple, une suspension diluée d'hématies, puis la hauteur ayant ainsi été réglée de manière à correspondre au maximum ou au minimum d'énergie, augmenter la puissance pour dépasser le seuil de l'action hémolysante. On constate alors que celle-ci varie également, et qu'elle est environ doublée lorsque la hauteur du liquide correspond exactement à la condition de résonance. Ainsi, lorsque la hauteur du liquide expérimenté varie de $\lambda/4$, soit moins de 0,5 mm, il se produit la même variation de l'action ultrasonore que si l'énergie avait doublé ou diminué de moitié, suivant le cas envisagé.

Ce phénomène n'est pas observable si l'on substitue au vase de plastique un vase de verre du type tube à essai. Alors, un accroissement progressif de la hauteur du liquide, ne donne plus lieu qu'à des variations faibles et irrégulières de la puissance. Ceci indique (comme aussi divers autres phénomènes) qu'un tel tube de verre jouit de propriétés vibratoires spéciales. On doit considérer non que la paroi inférieure est un simple transmetteur, mais que le vase entier participe à la vibration, à la manière d'une cloche attaquée par un battant. C'est ce qui explique qu'un tel vase soit plus favorable qu'aucun autre, alors que la forte réflexion du verre (60 à 70 %) pourrait faire attendre le contraire. Un vase de verre à fond plan ne se comporte pas ainsi, et il faut augmenter considérablement l'énergie incidente pour obtenir des actions comparables.

Cette particularité entraîne une conséquence importante : il n'est pas possible dans ces conditions d'obtenir des résultats corrects par une mesure de la pression de radiation qui s'exerce sur un plan ou un cône, méthode cependant usuelle, mais qui cesse d'être valable si le faisceau cesse d'être à peu près parallèle.

Rôle des parois. — Si le liquide en expérience est contenu dans un vase de verre du type tube à essai, dont le fond entre en contact avec le bain vibrant (technique usuelle), on constate que l'introduction de tout matériel *absorbant*, même de volume réduit (agitateur de matière plastique, thermomètre à très petit réservoir picéiné destiné aux mesures, etc.) entraîne une diminution notable de l'efficacité des ultrasons. En revêtant intérieurement la paroi latérale du tube d'une chemise d'acétate de cellulose dont l'épaisseur est de quelques dixièmes de millimètre, on met en

évidence une très forte diminution de la vitesse d'hémolyse. Nous considérons que, le vase d'expérience étant dans les conditions premières un système clos aux parois parfaitement réfléchissantes, l'introduction d'une matière absorbante même en dehors du trajet direct du faisceau, a nécessairement comme conséquence une absorption importante de l'énergie; la mesure au thermocouple picéiné montre effectivement une diminution de 80 % pour une chemise en acétate de cellulose de 0,25 mm d'épaisseur.

A toutes les causes de variations d'efficacité que nous avons étudiées, et qui sont liées aux particularités diverses du vase d'expérience, s'ajoutent naturellement celles, déjà signalées, de la pression, de la concentration en gaz du milieu vibrant, et des variations de température considérées par rapport à la concentration de ces gaz. Tout cela permet de comprendre les désaccords qui surgissent si fréquemment dans ce domaine de recherche et invite à préciser toutes les conditions expérimentales possibles, même d'apparence insignifiante.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la mesure des constantes de temps à l'oscillographe cathodique.* Note de MM. **Robert Guillien** et **Hermann Mayer**, présentée par M. Eugène Darmois.

Récemment N. A. Tolstoï et P. P. Feofilow ([1]) ont indiqué la méthode suivante (*fig.* 2*a*) pour mesurer une constante de temps τ. La tension étudiée $V = V_0\, e^{-t/\tau}$ donne la déviation verticale sur l'écran d'un oscilloscope cathodique, une tension $U = U_0(1 - e^{-t/\tau_1})$ de constante de temps τ_1 ajustable et connue donne la déviation horizontale. Le spot de coordonnées x, y proportionnelles à U et V décrit une courbe transcendante qui devient une droite lorsque $\tau_1 = \tau$.

Nous avons été amenés à étudier la précision sur τ ainsi obtenue. Il est commode de prendre des coordonnées réduites :

$$X = \frac{U_0 - U}{U_0} = e^{-\frac{t}{\tau_1}}, \qquad Y = \frac{V}{V_0} = e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

En coordonnées réduites le spot décrit la courbe C : $X^{\tau_1} - Y^{\tau} = 0$.

La mesure de τ se faisant en variant τ_1 de manière à transformer C en la droite AB, la sensibilité est limitée par la plus petite flèche observable (*fig.* 1 *a*). Il est par suite nécessaire de savoir comment la flèche maxima varie avec l'écart $\tau_1 - \tau$ ou avec $\varepsilon = (\tau/\tau_1) - 1$. Le calcul, beaucoup simplifié en substituant la normale à AB à celle de C, donne au point C d'abscisse X_0,

([1]) *Abhandl. aus der Sowjetischen Physik, Folge*, 3, p. 43-97, édition Kultur u. Fortschritt, Berlin, 1953.

$d = \varepsilon X_0 \operatorname{Log} X_0/\sqrt{2}$. Quand ε est négatif ($\tau < \tau_1$) C est au-dessous de AB. Le maximum de d, obtenu pour $X_0 = 1/e$, est $|\varepsilon|/e\sqrt{2} = 0,26|\varepsilon|$.

Prenons l'exemple d'un oscilloscope réglé de sorte que AB soit un diamètre du tube cathodique. Si ce diamètre est de 80 mm, le maximum de d est $0,26\,\varepsilon 80/\sqrt{2}$ soit $14,7\varepsilon$ mm où ε est l'erreur relative sur la constante de temps τ à mesurer. A cause de la différence des distorsions d'amplitude et de phase dans les amplificateurs de déviation horizontale et verticale, qui ne sont pas identiques dans les oscilloscopes habituels, et de la distorsion du tube, il n'est guère possible de déceler par courbure de C des flèches inférieures à 1 mm. Il en résulte une erreur relative de $\pm 6,5$ % sur τ.

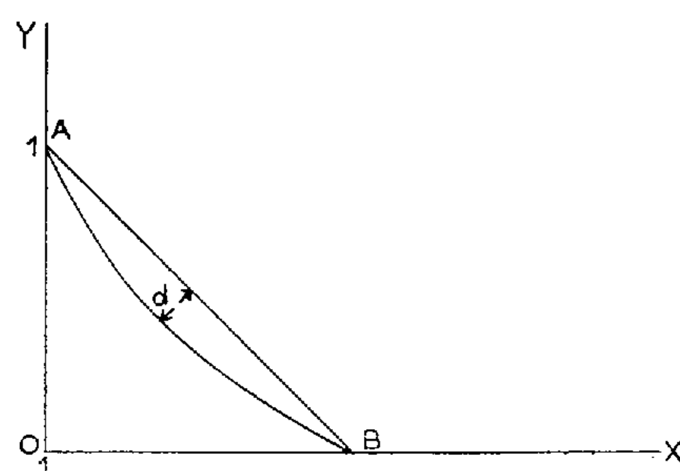


Fig. 1a

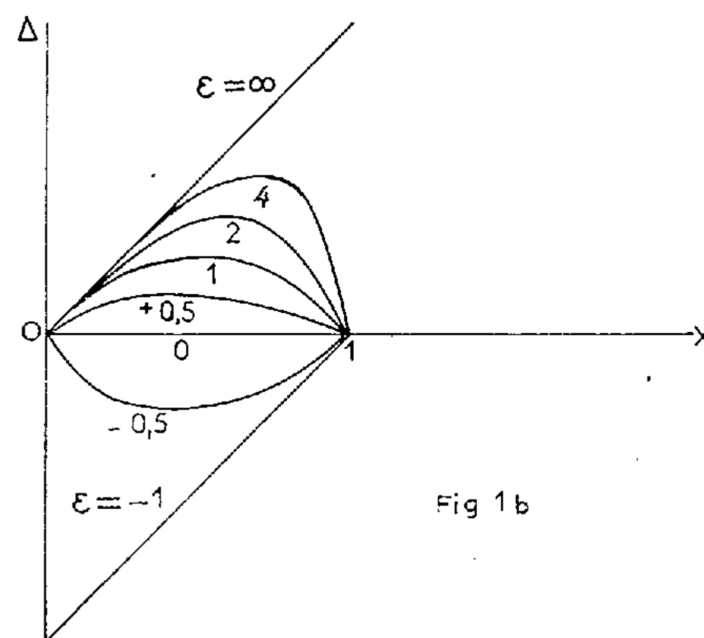


Fig 1b

Procédé par coïncidence (*fig.* 2 *b*). — On augmente un peu la précision de cette méthode en juxtaposant avec un commutateur électronique E sur l'écran de l'oscilloscope la courbe C et la droite AB. Cette droite est tracée en envoyant sur la déviation verticale une tension $U_0\, e^{-t/\tau_1}$ provenant de la tension U de balayage horizontal. La juxtaposition se réalise facilement avec les réglages dont dispose un oscilloscope (gains et translations) et variation de τ_1 jusqu'à coïncidence de C et de AB. Cette méthode élimine les erreurs dues aux amplificateurs et au tube. Avec un spot fin, on appréciera facilement un écart d de 0,5 mm, ce qui correspond à une précision de 4 % sur τ.

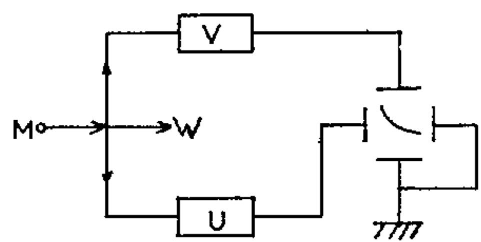


Fig. 2a

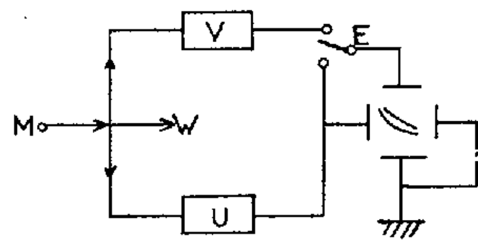


Fig. 2b

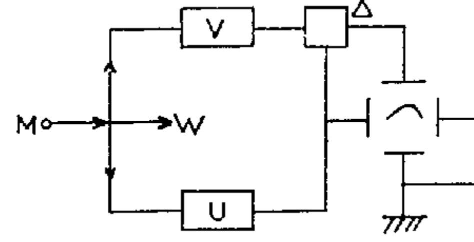


Fig. 2c

Fig. 2. — M, multivibrateur; W, wehnelt; E, commutateur électronique.

Procédé par compensation (*fig.* 2 *c*). — Nous avons cherché par une méthode très simple à augmenter la précision sur τ. Une tension $V_0 e^{-t/\tau_1}$ de τ_1 réglable

est opposée à la tension $V_0 e^{-t/\tau}$, leur différence amplifiée, $GV_0(e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_1})$ est examinée à l'oscilloscope. La sensibilité est multipliée par le gain G de l'amplificateur vertical. La figure 1 *b* représente l'écart réduit $\Delta = e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_1}$ en fonction de l'abscisse réduite $X = e^{-t/\tau}$ pour différentes valeurs de ε. Lorsque τ_1 passe par la valeur τ, ε et par suite Δ changent de signe ce qui s'apprécie commodément sur l'écran. Nous avons obtenu une précision de 0,5 %, limitée par le « jitter ».

Réalisation. — La tension U de τ_1 connu et réglable est donnée par un dispositif classique où une capacité C chargée à travers une résistance R variable connue est déchargée par un thyratron. Un multivibrateur M synchronise le déclenchement de U, de la tension V à étudier, et module le Wehnelt pour effacer le retour du spot. Dans les procédés par coïncidence ou par compensation, on pourrait employer le balayage linéaire de l'oscilloscope mais la stabilité des images serait un peu moins parfaite. Un oscilloscope bicourbe permet facilement (*fig.* 2) d'employer l'un quelconque des trois procédés qui, tous les trois montrent si la tension V est vraiment représentable avec une seule constante de temps, seul cas où *d* ou Δ peut être annulé.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Recherche systématique de modificateurs de contraste par imprégnations sélectives en microscopie électronique.* Note (*) de M. **Marcel Locquin**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nos recherches ont porté sur 15 colorants organiques utilisés plus ou moins couramment en cytologie ou en histologie classique et sur cinq colorants minéraux. Pour faciliter la sélection, nous avons préalablement étudié au microscope photonique à contraste de phase la modification de contraste produite par l'imprégnation à l'aide de ces corps en supposant, ce que vérifie l'expérience, que l'augmentation d'indice produite, donc de contraste, est approximativement proportionnelle à l'augmentation de densité par rapport aux électrons dans le microscope électronique.

Les colorants organiques contenant des atomes lourds — et, de ce point de vue, ce sont des atomes de poids atomiques supérieurs à 50 — peuvent être classés selon la valeur du rapport : R = Poids des atomes lourds/Poids moléculaire total.

Ce rapport exprime grossièrement le facteur de contraste du colorant, en d'autres termes l'inverse du facteur de dilution des atomes lourds par les atomes légers du colorant lui-même.

Ces valeurs sont résumées dans le tableau, où R est le rapport défini plus haut, A et B précisant la nature acide ou basique du colorant.

(*) Séance du 7 février 1955.

Nom du colorant.	R.	Classe.	Nature.	Atomes lourds par molécule.	P. A. des atomes lourds.
Vert naphtol B	0,09	Quinone oxime	A	Fe	56
Vert d'éthyle	0,15	Phényl-méthane	B	Br	80
Éosine B	0,26	Xanthène	A	Br_2	80
Pinacyanol	0,26	Quinoline	B	I	127
Phloxine B	0,39	Xanthène	A	Br_4	80
Érythrosine jaune	0,40	»	A	I_2	127
Phloxine	0,42	»	A	Br_4	80
Éosine Y	0,46	»	A	Br_4	80
Éthyl-éosine	0,46	»	A	Br_4	80
Méthyl-éosine	0,47	»	A	Br_4	80
Mercurochrome	0,48	»	A	Br_2Hg	80 et 200
Rose bengale	0,50	»	A	I_4	127
Rose bengale G	0,54	»	A	I_4	127
Érythrosine bleue	0,58	»	A	I_4	127
Bleu de résorcine	0,59	Quinone imine	B	Br_4	80

L'expérience sur les membranes complexes de spores de certains champignons (Myxomycètes et Agaricales), m'a révélé la nette supériorité du mercurochrome d'une part et du bleu de résorcine.

Le premier se fixe énergiquement sur de nombreuses structures cytoplasmiques et membranaires; le dernier, plus connu sous le nom de « lacmoïd », est spécifique de la callose si répandue chez les champignons. Mais aucun de ces colorants ne permet d'atteindre, de loin, les résultats obtenus à l'aide des cinq réactifs minéraux suivants : le stannate de cobalt, le rouge de ruthénium ($Ru\,Cl_3$), l'acide osmique, le nitrate de thallium, et surtout l'iode sous diverses formes.

Nous ne dirons que peu de choses du stannate de cobalt ou « bleu ciel » dont les affinités sont rares et du rouge de ruthénium cependant électif des mucilages pectiques. L'acide osmique jouit à la fois de propriétés fixatrices et « colorantes », vis-à-vis des électrons bien entendu; il est trop connu pour que nous insistions.

C'est le nitrate de thallium préparé extemporanément par action de l'acide sur l'oxyde et surtout l'iode que nous employons maintenant de façon très générale pour l'étude des structures membranaires. L'iode peut être utilisé très facilement à l'état de vapeur, l'objet étant en place sur la grille support, ou sous forme de liquides simples ou complexes tels que le chlorure de zinc iodé, spécifique de la cellulose ou l'iodure double de potassium et de mercure iodé ou non. En variant les méthodes d'imprégnations iodiques on peut, comme nous l'avons déjà montré pour l'étude au microscope photonique, différencier les structures sporiques les plus complexes [1].

[1] *Cf.* M. Locquin, *Rev. Myc.*, 13, 1948, p. 12-29 et *Bull. Soc. Myc. franç*, 68, 1952, p. 172-174.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *L'effet photomagnétoélectrique dans les photopiles à couche d'arrêt au sélénium.* Note de M. **Georges Blet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En soumettant une photopile au sélénium à un champ magnétique dirigé de telle sorte que les lignes de force soient parallèles au plan de la photopile, nous avons constaté les phénomènes suivants :

1° le courant photoélectrique diminue lorsque le champ est appliqué;

2° cette diminution est indépendante du sens du champ et croît avec lui;

3° cette diminution est très faible, de l'ordre de 1 ‰ pour un champ de 5 000 Oe;

4° cette diminution, pour un même courant photoélectrique, dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Il semble que ces résultats mettent en évidence l'action du champ magnétique sur les photoélectrons dans le temps qu'ils mettent à traverser la couche d'arrêt.

Le fait que cette influence dépend de la longueur d'onde conduit à penser que le photoélectron ne perd pas instantanément sa vitesse initiale pour devenir un électron thermique. Il conserve la trace de sa vitesse initiale assez longtemps pour que le champ magnétique puisse dévier sa trajectoire. L'action étant d'autant plus sensible que la vitesse initiale est plus faible, nous avons vérifié expérimentalement que :

5° l'effet photomagnétoélectrique est d'autant plus marqué que la lumière incidente a une longueur d'onde plus grande.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Théorie de la diffusion de la lumière par les cristaux fortement piézoélectriques.* Note de M. **Jean Chapelle** et Mlle **Lucienne Taurel**, présentée par M. Jean Cabannes.

Lorsqu'une onde d'agitation thermique sillonne un cristal, les déformations qui lui sont associées ont pour effet de produire, par l'intermédiaire des constantes élasto-optiques, des variations de susceptibilité électrique qui sont à l'origine de la diffusion Rayleigh (1). Quand le cristal est piézoélectrique, il se propage avec l'onde un champ électrique (2); ce champ peut créer des modifications de susceptibilité électrique par l'intermédiaire des constantes électro-optiques; d'où une nouvelle cause de diffusion de la lumière.

Le but de cette Note est de fournir une expression correcte des variations de susceptibilité électrique qui se manifestent dans ce cas.

---

(1) J. Barriol, J. Chapelle et Mlle L. Taurel, *J. Chim. Phys.*, 51, nos 7-8, 1954, p. 331.

(2) M. Cotte, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 445.

Soient

$$u = u_0\, e^{i[\omega t-(ax+by+cz)]},$$
$$v = v_0\, e^{i[\omega t-(ax+by+cz)]},$$
$$w = w_0\, e^{i[\omega t-(ax+by+cz)]}$$

les composantes par rapport à trois axes Ox, y, z, du vecteur élongation de l'onde d'agitation thermique. Les déformations liées à cette onde sont

$$S_1 = \mu_x u, \qquad S_4 = \mu_y w + \mu_z v,$$
$$S_2 = \mu_y v, \qquad S_5 = \mu_x w + \mu_z u,$$
$$S_3 = \mu_z w, \qquad S_6 = \mu_y u + \mu_x v,$$

en posant :

$$\mu_x = -ia, \qquad \mu_y = -ib, \qquad \mu_z = -ic.$$

Les équations fondamentales de la piézo électricité s'écrivent ([3]) :

$$T_j = \sum_i c_{ji} S_i - \sum_f e_{fj} E_f,$$
$$\frac{D_g}{4\pi} = \delta_g = \sum_i e_{gi} S_i + \sum_f \frac{\varepsilon_{fg}}{4\pi} E_f.$$

Dans ces expressions j et i peuvent prendre les valeurs, 1, 2, ..., 6; f et g les valeurs $1 = x$, $2 = y$, $3 = z$. T_j représentent les tensions internes, D_g les composantes du vecteur déplacement électrique $\overrightarrow{D}$.

Le champ électrique s'exprime en fonction des déformations en écrivant qu'il dérive du potentiel $\Phi = \Phi_0\, e^{i[\omega t-(ax+by+cz)]}$ et que, par suite de l'absence de charges libres dans le cristal, on a $\operatorname{div}\overrightarrow{D} = 0$. On obtient ainsi

$$E_f = -\frac{4\pi \mu_f \sum_{ig} e_{gi} \mu_g S_i}{\sum_{gf} \varepsilon_{gf} \mu_g \mu_f}.$$

Il en résulte qu'il suffit de remplacer, dans les expressions qui donnent les variations des susceptibilités électriques, les constantes élasto-optiques p_{ji} par d'autres constantes P_{ji} liées aux précédentes par la relation

$$P_{ji} = p_{ji} - \frac{4\pi \left(\sum_f r_{jf} \mu_f\right)\left(\sum_g e_{gi} \mu_g\right)}{\sum_{gf} \varepsilon_{gf} \mu_g \mu_f}.$$

Dans cette expression les r_{jf} représentent les constantes électro-optiques.

([3]) MASON, *Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics*, p. 39, Van Nostrand Company, 1950.

Lorsqu'on suppose que l'onde d'agitation thermique est donnée par $\vec{u} = \vec{u}_0 \cos 2\pi\left(\mathrm{N}t - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)$ (1), il suffit de remplacer μ_x, μ_y, μ_z par les quantités proportionnelles l, m, n, cosinus directeurs du vecteur d'onde $\vec{\chi}$.

A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous, pour le phosphate monoammonique, les valeurs des p_{ji} et celles des P_{ji} lorsque l'onde d'agitation thermique se propage dans un plan perpendiculaire à l'axe quaternaire, à 45° des axes binaires $l = m = (\sqrt{2}/2)$, $n = 0$. Dans les tableaux ci-dessous

$$\mathrm{R} = \frac{2\pi r_{14} e_{14}}{\varepsilon} = 0,57.10^{-3}.$$

Tableau des p_{ji}.

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{12}	p_{11}	p_{13}	0	0	0
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{44}	0
0	0	0	0	0	p_{66}

Tableau des P_{ji}.

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{12}	p_{11}	p_{13}	0	0	0
p_{31}	p_{31}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	$p_{44} - \mathrm{R}$	$-\mathrm{R}$	0
0	0	0	$-\mathrm{R}$	$p_{44} - \mathrm{R}$	0
0	0	0	0	0	p_{66}

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de l'énergie de neutrons très lents après une diffusion inélastique par des polycristaux et des monocristaux.* Note de M. **Bernard Jacrot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On a effectué les premières mesures directes du spectre en énergie des neutrons de quelques millièmes d'électron-volt après diffusion inélastique par des substances mono- ou polycristallines. Ces mesures constituent un stade préparatoire à l'étude systématique par cette méthode du spectre de vibration d'un réseau cristallin.

Lorsque des neutrons d'une énergie bien inférieure à celles d'agitation thermique sont diffusés par un réseau cristallin, certains d'entre eux gagnent de l'énergie en absorbant un ou plusieurs phonons des ondes des vibrations cristallines (1). En particulier, la mesure du spectre des neutrons diffusés inélastiquement à divers angles par un monocristal doit permettre de déterminer le spectre de vibration du réseau cristallin (2), (3).

Nous avons entrepris de mesurer ce spectre à l'aide d'un dispositif à temps-de-vol. Les neutrons sortant d'un canal de la pile de Saclay sont filtrés par un dispositif mécanique (4) qui donne un spectre porté sur la

(1) Egelstaff, *Nature*, **168**, 1951, p. 290 et *AERE* N/R **1164** et **1165**, 1953.

(2) Lowde, *Proc. Roy. Soc.*, **221**, 1954, p. 206.

(3) Herpin, Communication présentée au IIIe Congrès International de Cristallographie, 1954.

(4) Galula et Netter (à paraître au *Journal de Physique*).

figure 1. Les neutrons diffusés à 90° sont détectés après un parcours de 1 m. Le bruit de fond dû aux neutrons parasites est abaissé par une importante protection de paraffine et carbure de bore.

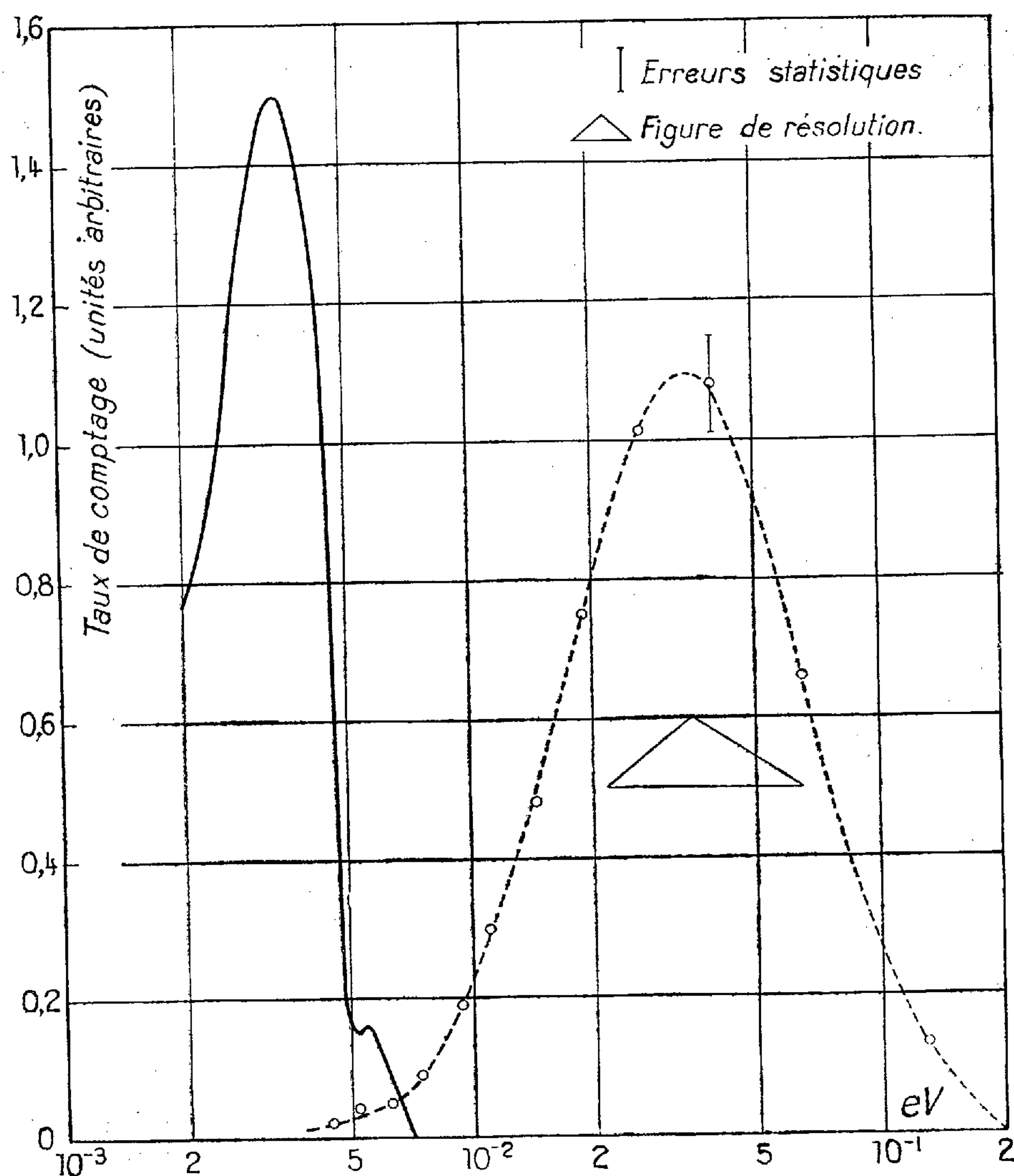


Fig. 1. — La courbe en trait plein donne le spectre des neutrons incidents. La courbe en tirets donne le spectre de ces neutrons après diffusion par du béryllium. Les deux ne sont pas normalisées l'une à l'autre.

Nous avons déterminé le spectre des neutrons diffusés par des échantillons polycristallins de Be, Al, Cu, Pb. Pour Al et Cu, qui ont des températures de Debye assez voisines, on a un gain moyen en énergie du même ordre de grandeur (15.10^{-3} eV). Les résultats obtenus avec Be ($\Theta_D = 1000°$) sont portés sur la figure 1. On remarque l'absence de diffusion inélastique incohérente. Le plomb donne un pic de Bragg pour $\lambda = 4{,}02$ Å qui masque le pic inélastique qui doit être bas en énergie ($\Theta_D = 88°$).

Avec un monocristal de cuivre (de géométrie analogue à celle de l'échantillon de Cu polycristallin), on observe un pic inélastique dont l'intensité, comme cela est prévisible, varie considérablement avec la position du cristal. La figure 2 représente, comparés avec le spectre donné par le diffuseur polycristallin, les résultats obtenus dans une disposition favorable du cristal.

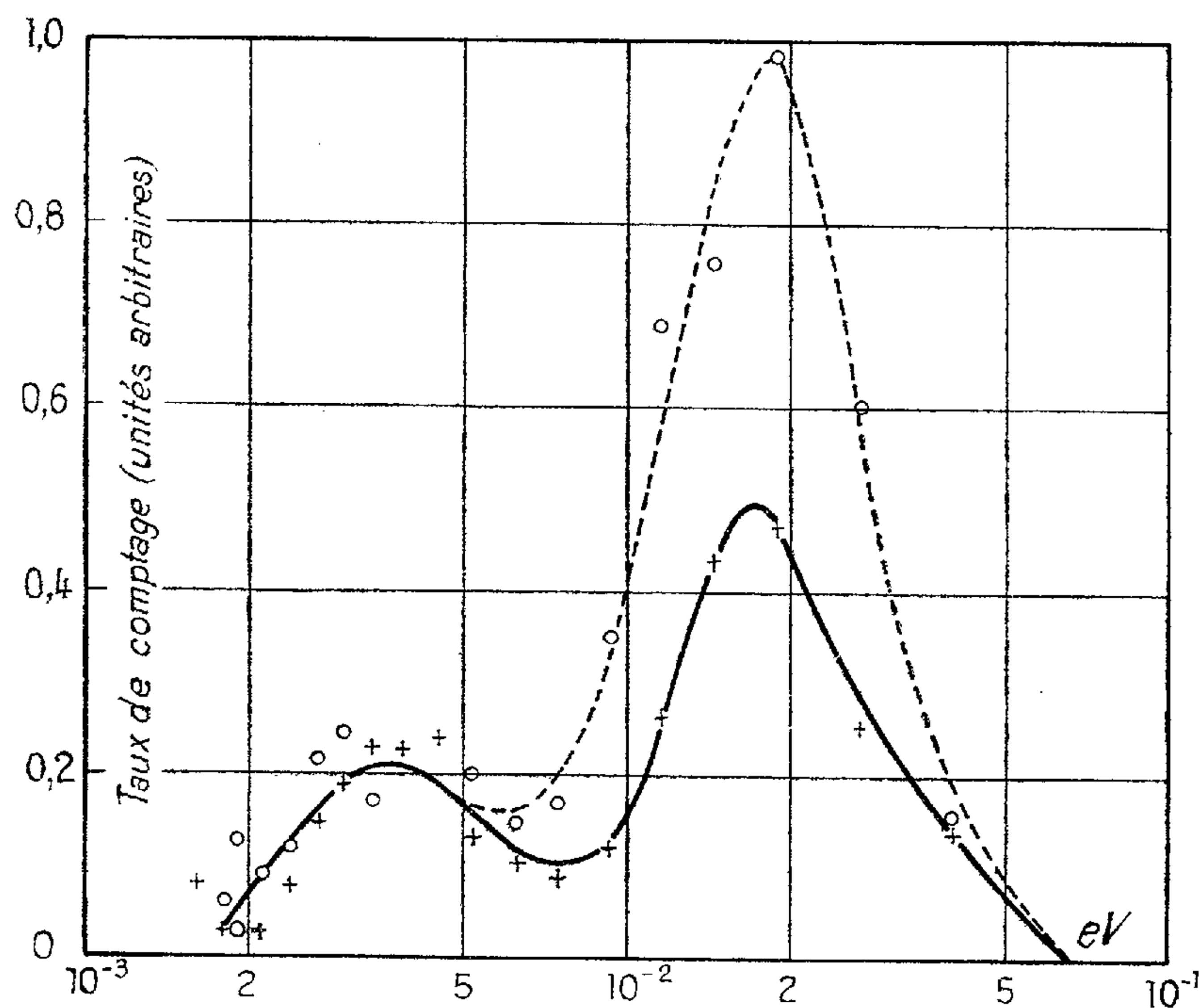


Fig. 2. — La courbe en trait plein est relative au cuivre polycristallin. La courbe en tirets est relative au monocristal de cuivre.

Ces mesures sont préliminaires mais les taux de comptage étant assez forts pour permettre d'améliorer très sensiblement la résolution, elles montrent la possibilité d'une étude systématique de l'énergie des neutrons très lents diffusés inélastiquement pour en déduire le spectre de vibrations de divers réseaux cristallins.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la détermination de la masse des particules lourdes instables, par photométrie des traces dans les émulsions nucléaires.* Note (*) de M. **Lud van Rossum**, présentée par M. Eugène Darmois.

1. L'incertitude irréductible, due aux fluctuations statistiques de densité et de parcours, est comparée à la précision réellement atteinte.
2. Les résultats indiquent qu'une proportion importante des mésons lourds possède une masse entre 950 et 1 100 m_e.

(*) Séance du 7 février 1955.

1. La comparaison des techniques montre que seules des expériences analogues à celles qui ont servi à mesurer la masse des mésons π chargés [1] pourront donner une précision supérieure à celle que l'on obtient suivant la méthode « Ionisation-Parcours » dans les émulsions (excepté les cas où le bilan d'énergie de la désintégration peut fournir la masse).

La limite de la précision est donnée par les fluctuations statistiques de parcours et de densité. Quelle que soit la façon de mesurer la densité des traces, l'incertitude due aux fluctuations de densité s'évalue en tenant compte de deux grandeurs, toutes deux fonctions de la vitesse : *a*. L'erreur standard des fluctuations des mesures de densité, déterminée par des mesures le long de traces à densité constante; *b*. La variation relative de parcours qui correspond à une certaine variation de la grandeur caractérisant la densité. Elle se déduit de la pente de la courbe représentant cette grandeur en fonction de log R.

L'analyse de nos mesures montre que la précision pratiquement atteinte est de ± 6 % (erreur standard) pour une particule de masse $M = 0,5\ M_p$ dont la trace est mesurable jusqu'à $R = 2$ cm. La limite imposée par les fluctuations de densité et de parcours est de 3 % seulement. Elle descend à 2 % si la trace est mesurable jusqu'à $R = 5$ cm. Pour une particule de masse $M = 1,5\ M_p$, dont la trace est mesurable jusqu'à $R = 2$ cm, l'incertitude irréductible est de 4 % environ. Cette limite ne peut être atteinte que dans des émulsions à sensibilité et à développement très uniformes. On constate que la partie de la trace, donnant le plus d'information par unité de longueur, est celle située entre $R/(M/M_p) = 3$ mm et $R/(M/M_p) = 10$ cm.

La variation de la densité photométrique, en fonction du parcours résiduel, montre qu'une erreur systématique de 1 % dans la détermination de la densité conduit à une erreur d'au moins 4 % sur la masse. Nous avons utilisé une technique photométrique [2] et des procédés d'étalonnage limitant à moins de 0,5 % les erreurs qui peuvent subsister dans la détermination de la densité. Un éclairage à fente lumineuse réduit d'un facteur 8 environ la variation du contraste de l'image avec la profondeur de l'objet dans la couche. Une platine orientable autour d'un axe horizontal permet de faire coïncider avec le plan de vision des segments de trace inclinés par rapport au plan de l'émulsion. Les mesures sont réalisées de manière que la variation du flux lumineux, produite par une trace ayant une certaine densité, soit aussi grande que possible. La trace d'un proton en fin de parcours dans une émulsion Ilford G 5 produit une variation de 86 %. Pour des mesures utilisant seulement des traces ayant de 50

---

(1) F. M. SMITH, W. BIRNBAUM et W. H. BARKAS, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 765.

(2) L. VAN ROSSUM, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2234.

à 300 grains par 100 μ, le balayage optique périodique n'est pas une caractéristique essentielle de notre instrument.

La comparaison des traces doit tenir compte des variations du degré de développement dans le volume de l'émulsion. Nous avons évité d'introduire l'hypothèse, erronée, que ces variations affectent les traces proportionnellement à leur densité. Les traces d'étalonnage forment un réseau dans la région de la trace étudiée et nous avons comparé des segments ayant la même densité à la même distance de la surface. Dans certains cas nous avons utilisé un procédé de comparaison par densités moyennes, éliminant les variations du degré de développement avec la distance à la surface, sans qu'il soit nécessaire de connaître explicitement ces variations.

2. Les résultats obtenus jusqu'à maintenant sont : K 24 Bristol : $(1030 \pm 80)\,m_e$, K 26 Br : $(990 \pm 65)\,m_e$, K 35 Br : $(1015 \pm 70)\,m_e$, K 37 Br : $(1050 \pm 100)\,m_e$ et τ 10 Br : $(950 \pm 80)\,m_e$. Deux mésons π ont donné les résultats $M = 263\,m_e$ et $M = 272\,m_e$, un méson μ a donné $M = 216\,m_e$. Le secondaire de K 24 est très probablement un méson μ de $E_c = (72 \pm 7)$ MéV [3], celui de K 37 est très probablement un électron [4]. Le secondaire de K 26 est probablement un méson léger, celui de K 35 est un méson léger ou un électron. Les résultats constituent une preuve en faveur de l'existence, parmi les mésons lourds, arrêtés dans les émulsions exposées en haute atmosphère, d'une proportion importante de particules dont la masse est comprise entre $950\,m_e$ et $1100\,m_e$. En admettant que les particules K 24, 26, 35 et 37 aient toutes la même masse, la moyenne est (1018 ± 38) ce qui est encore compatible avec la masse du τ $(965\,m_e)$.

Quatre autres particules, dont la nature était incertaine, ont été identifiées, comme étant des protons. Un ensemble de mesures, conduisant à une détermination de masse avec une précision de 6 à 7 %, comprend environ 3000 cellules de 50 μ. Un ensemble de 80 cellules peut être suffisant pour décider si une trace est due à un proton ou à une particule dont la masse est voisine de $1000\,m_e$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la température de fusion des carbures saturés normaux.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Paul Lebeau.

D'après Timmermans [1] la température de fusion limite des termes supérieurs de nombreuses séries homologues tend vers une limite commune égale à

(3) M. Renardier, *Comptes rendus du Congrès de Bagnères*, 1953, p. 158.

(4) M. W. Friedlander, D. Keefe, M. G. K. Menon et L. van Rossum, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1043.

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) *Les constantes physiques des composés organiques*, p. 257, Masson, Paris.

117° C environ. Depuis Mills, différentes formules empiriques qui permettent le calcul de la température de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone des composés des séries normales, ont été proposées ([2]). Ces formules où figurent un nombre variable de constantes ne sont généralement valables que dans un intervalle où n varie de 10 à 60. D'autre part, certaines d'entre elles ne tiennent pas compte de l'alternance des températures de fusion et même fournissent une température de fusion maximum pour $n=70$, valeur à partir de laquelle les températures de fusion F calculées décroissent.

L'étude des températures de fusion des carbures saturés normaux nous a conduit aux formules suivantes :

(1) $$F=\frac{0,239n}{(n+3,3)\,\dfrac{(0,000582n+0,00159}{n}}$$ pour les carbures d'ordre pair,

(2) $$F=\frac{0,239n}{\left(n+3,3+7,1.10^{-0,239\frac{n}{2}}\right)\dfrac{(0,000582n+0,00159)}{n}}$$ pour les carbures d'ordre impair;

où n est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne normale et F la température absolue de fusion.

Dans le tableau suivant figurent les valeurs calculées à côté des valeurs expérimentales.

n.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	n.	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
4........	134,9	133,9	25........	326-327	326,8
7........	182,6	182,5	33........	344-345	344,5
8........	216,4	216,6	40........	355,2	355,3
13........	267-268	267,4	43........	358	358
14........	278,5	278,1	100........	388	387
20........	310,2	310,1			

Ces formules conduisent à une température commune de fusion limite de 411°K environ qui se rapproche beaucoup de la moyenne des températures limites fournies par les relations de Mills (407,4°K pour n impair, 417,2°K pour n pair). Elles ne renferment d'autre part que deux constantes empiriques, *les autres paraissant avoir une signification précise.*

En effet, dans une Note précédente ([3]), nous avons montré qu'à la température de fusion, le volume molaire liquide d'un carbure saturé normal augmentait de 17,87 cm³ quand on ajoutait à la chaîne un groupement CH_2 (PM = 14,026).

Pour n infini la densité limite ρ_L est donc 14,026/17,87 = 0,785; d'autre part, d'après Biltz, le volume molaire du groupe CH_2 au zéro absolu

([2]) *Ibid.*, p. 312 et suiv.

([3]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1776.

est 13,70 cm³ et la densité limite correspondante, pour une chaîne infiniment longue, est 14,026/13,70 = 1,024. *La constante* 0,239 *qui figure au numérateur des deux formules précédentes est donc égale à la différence de ces deux densités limites*, enfin la constante 3,3 commune aux deux dénominateurs est égale au rapport

$$\frac{\rho_L \text{(densité limite au point de fusion pour } n=\infty)}{\rho_0-\rho_L \text{(différence des densités limites à } 0^\circ\text{K et à la température de convergence pour } n=\infty)}.$$

Le facteur $(0,000582n+0,00159)/n$ n'est autre que la valeur $(d\rho/dt)_F$ de la variation de la densité en fonction de la température au point de fusion. On remarque que la courbe représentative de $(d\rho/dt)_F$ en fonction de n est une hyperbole d'équation :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F = 0,000582 + \frac{0,00159}{n}.$$

Le tableau suivant montre que les valeurs calculées coïncident avec les valeurs observées :

n	3.	8.	10.	12.	15.	20.	24
$10^{-6}\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F$ observé	1117	770	743	715	700	660	647
$10^{-6}\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F$ calculé	1112	780	741	715	700	661	648

En définitive la formule (1) s'exprime ainsi

$$F = \frac{(\rho_0-\rho_L)n}{\left[n+\left(\frac{\rho_L}{\rho_0-\rho_L}\right)_\infty\right]\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F}.$$

Dans la formule (2) relative aux composés d'ordre impair, le premier facteur du dénominateur se complique d'un terme correctif exponentiel rapidement décroissant et vraisemblablement lié à la dissymétrie de la chaîne par rapport à l'axe de rotation.

Ces relations ne s'appliquent que si n est supérieur à 5, c'est-à-dire, comme nous l'avons déjà dit [3] lorsque la longueur de la molécule l'emporte sur ses dimensions transversales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibres de double décomposition dans les solvants mixtes et enthalpies libres des ions.* Note de M. **Maurice Davion**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les équilibres de double décomposition du système $(SO_4 - Cl_2)$ $(Ca - K_2)$ ont été étudiés dans une série de solvants hydroammoniacaux. Il est montré que ces équilibres obéissent à des lois simples, valables en solution concentrée. Leur variation isotherme en fonction de la composition du solvant est rapportée aux enthalpies libres des ions Ca et K dans l'eau et l'ammoniac purs.

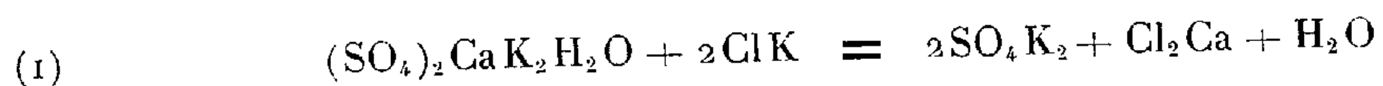
La composition du solvant est caractérisée par le rapport

$$x = \frac{n_{(NH_3)}}{[n_{(NH_3)} + n_{(H_2O)}]};$$

n désigne le nombre de mol. g. dans la solution à l'équilibre. Nos mesures ont été restreintes au domaine $0,10 < x < 0,45$.

Le système étudié présente le caractère particulier suivant : la solubilité des ions SO_4 diminue rapidement lorsque x et la teneur en chlorures croissent. Ainsi, dès que $x = 0,15$, cette solubilité est négligeable dans les solutions saturées de chlorures. Ces ions SO_4 participent aux phases solides suivantes : le gypse (Gy) : $SO_4Ca, 2H_2O$, la syngénite (Sy) : $(SO_4)_2CaK_2H_2O$ et le sulfate de potassium (Sk) : SO_4K_2. Le gypse et le sulfate de potassium ne peuvent coexister à l'équilibre en présence d'une solution dans l'intervalle de température et pour les valeurs de x étudiés.

1. A une réaction de double décomposition, telle que



$$(1) \qquad (SO_4)_2CaK_2H_2O + 2ClK = 2SO_4K_2 + Cl_2Ca + H_2O$$

correspond la condition d'équilibre :

$$(2) \qquad (\Delta G^0) = 2G_{Sk} - G_{Sy} + \overline{G}_{H_2O} + \overline{G}^0_{Cl_2Ca} - 2\overline{G}^0_{ClK} = -RT \ln \frac{|Cl_2Ca|}{|ClK|^2},$$

G représente l'enthalpie libre molaire, (ΔG^0) l'enthalpie libre de référence de la réaction, $\overline{G}$ l'enthalpie libre molaire partielle, $\overline{G}^0$ l'enthalpie libre de référence en solution monosaline, $|u|$ l'activité de la substance u dans la solution et (u) sa concentration (en mol/g ou en ion/g pour 100 mol/g de solvant).

Nous avons étudié la composition des solutions pour plusieurs teneurs en chlorures, t (la température) et x étant fixés. Soit k le rapport

$$\frac{(Cl^2Ca)}{(ClK)^2} = \frac{(Ca)}{(K)^2}.$$

Une série d'essais a donné les résultats suivants pour $t = 20°$ et $x = 0,32$:

(Cl)	0,23	0,40	0,95	1,95	2,90	3,70
k	0,24	0,29	0,30	0,30	0,30	0,29

k reste presque constant lorsque (Cl) varie de 0,40 à 3,70. Sa diminution pour $(Cl) = 0,23$ correspond à l'importance prise par les ions sulfuriques : $(SO_4)/Ca \sim 1/5$. Des séries anologues de mesures pour lesquelles $x = 0,20$ et $x = 0,35$ ont vérifié le même fait : k reste constant, (Cl) variant dans un grand intervalle.

Or, l'ensemble des équilibres (1) caractérisé par $t, x =$ const. satisfait à la relation $(\Delta G^0) \sim$ const. En effet G_{Sk}, G_{Sy}, $\overline{G}^0_{Cl_2Ca}$, $\overline{G}^0_{ClK}$ ont des valeurs définies et les variations de $\overline{G}_{H_2O}$ sont faibles et peuvent être négligées. Le rapport $|Cl_2Ca|/|ClK|^2$ doit donc garder une valeur constante. Nous admettrons que

si les phases solides étaient entièrement insolubles, k resterait constant jusqu'aux plus grandes dilutions. Ceci revient à négliger les variations de $\overline{G}_{Cl_2Ca} - 2\overline{G}_{ClK}$ (ou $\overline{G}_{Ca} - 2\overline{G}_K$) en fonction de (Cl) devant ses variations en fonction de x. Alors $|Cl_2Ca|/|ClK|^2$ est assimilé à k et (ΔG^0) à $-RT \ln k$.

2. Nous avons étudié les variations isothermes de k et (ΔG^0) en fonction de x pour les points de coexistence ClK, Sy, Sk à 20° et 0° entre $x = 0,15$ et $x = 0,40$. Les relations linéaires suivantes ont été mises en évidence :

(3) à 0° : $(\Delta G^0) = -14,2x + 4,45$ kcal/mol,

(4) à 20° : $(\Delta G^0) = -13,9x + 5,05$ kcal/mol.

Pour interpréter ces variations, référons-nous à l'égalité (2) : $\overline{G}_{H_2O}$ ne dépend que des forces d'attraction entre H_2O et NH_3 du type dipôle-dipôle et ses variations peuvent être négligées devant celles de $\overline{G}^0_{Ca}$ et $\overline{G}^0_K$ qui dépendent des forces d'attraction du type ion-dipôle, plus considérables. Il est possible de justifier expérimentalement cette simplification : à la réaction qui fait intervenir non plus le couple Sy-Sk mais le couple Gy-Sy, correspond la valeur suivante de (ΔG^0) :

(5) $$(\Delta G^0) = G_{Sy} - 2G_{Gy} + 3\overline{G}_{H_2O} + \overline{G}^0_{Ca} - 2\overline{G}^0_K$$

si $\overline{G}_{H_2O}$ ne varie que faiblement avec x, nous devons retrouver les coefficients de x des égalités (3) et (4). Les résultats des quelques mesures effectuées montrent que (ΔG^0) est de la forme

(6) $$(\Delta G^0) \sim -15x + \text{const.}$$

3. La variation linéaire de (ΔG^0) en fonction de x s'interprète le plus simplement en supposant que $\overline{G}^0_{Ca}$ et $\overline{G}^0_K$ sont aussi des fonctions linéaires de x dans l'intervalle étudié. Comparons cette variation avec les données actuelles sur les enthalpies libres de formation (en kcal) dans l'eau : $\Delta G^0_K = -67,5$ [1]; $\Delta G^0_{Ca} = -127,5$ [2], [3] et dans l'ammoniac [4] : $\Delta G^0_K = -47$; $\Delta G^0_{Ca} = -100$. L'écart des valeurs de $\Delta G^0_{Ca} - 2\Delta G^0_K$ dans les deux solvants purs est $-13,5$ kcal. Nous retrouvons la variation fictive de (ΔG^0) entre $x = 0$ et $x = 1$: il semble que les variations linéaires constatées s'étendent au domaine $x = 0$, $x = 1$.

Les résultats de l'étude par A. Chrétien et A. Gilliot [5], [6] du système $(SO_4 - Cl_2)(Na_2 - K_2)$ en solution hydroammoniacale se prêtent à

(1) G. N. Lewis et M. Randall, *Thermodynamics*, Mc Graw-Hill Book, NewYork, London, 1923.

(2) M. Tamele, *J. Phys. Chem.*, 28, 1924, p. 502-505.

(3) C. Drucker et F. Luft, *Z. Phys. Chem.*, 121, 1926, p. 307-329.

(4) W. M. Latimer et W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4147-4149.

(5) A. Chrétien et A. Gilliot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 55.

(6) A. Gilliot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 922.

des observations semblables : *a.* la différence des valeurs de $\Delta G^0_{Na} - G^0_K$ dans l'ammoniac et dans l'eau est $-1,5$ kcal (1), (4); *b.* les équilibres de coexistence ClK-glasérite-SO_4K_2 à 20° vérifient la relation $(\Delta G^0) \sim -2x + 0,45$ si l'on prend $(\Delta G^0) = -RT \ln (Na)/(K)$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fixation sur les cheveux de l'arsenic minéral en solution aqueuse.* Note de MM. **Marcel Le Peintre** et **Henri-René Olivier**, présentée par M. Louis Hackspill.

La fixation de l'arsenic minéral sur les cheveux en milieu aqueux dépend (toutes choses restant égales d'ailleurs) : 1° de la valence de cet élément; 2° du pH de la solution imprégnante. Au pH 7,3 et pour de faibles concentrations en As III (100 γ/*l*) on peut obtenir une vitesse de fixation notable en présence de substances réductrices agissant de façon complexe.

La fixation de l'arsenic minéral en milieu aqueux a été étudiée par E. Gordon Young et F. A. H. Rice [1], puis par R. Michon [2].

La nature de la liaison entre l'arsenic exogène et le cheveu est loin d'être élucidée. Pour mieux connaître le mécanisme de fixation, nous avons étudié l'importance des propriétés physicochimiques des solutions arsenicales imprégnantes, en faisant varier systématiquement le pH et la valence du métalloïde. Des cheveux n'ayant subi aucun traitement après leur prélèvement ont été immergés dans des solutions renfermant 100 mg/l d'As V respectivement aux pH 3,8, 5,6, 7,6, 9,6, pendant 9 jours. La même opération a été réalisée avec des solutions à 100 mg/l d'As III aux mêmes pH et pendant le même temps à l'abri de l'air. Les cheveux utilisés renferment naturellement 3 γ/g d'arsenic. Ayant remarqué, comme E. G. Young et F. A. H. Rice, par des essais préliminaires une évolution du pH dans le temps, les solutions utilisées ont été fortement tamponnées, le pH est alors resté constant pendant les expériences. Les cations des solutions imprégnantes sont des métaux alcalins (K et Na).

Pour apprécier la solidité de la liaison arsenic-cheveu, nous avons utilisé le processus d'élution de certains toxicologues, c'est-à-dire lavage des cheveux à l'eau courante puis trempages successifs de 1 h dans chacun des réactifs suivants : HCl dilué à 5 %, eau distillée, alcool à 90° et acétone. Les résultats sont alors rassemblés dans le tableau suivant :

As V.		As III.	
pH.	As fixé (γ/g).	pH.	As fixé (γ/g).
3,8	23	3,8	24
5,6	5	5,6	18
7,6	3	7,6	20
9,6	3	9,6	40

(1) *J. Lab. Clin. Méd.*, 29, 1944, p. 439.
(2) *Ann. Méd. Lég.*, 2, 1954, p. 96.

Il apparaît que l'As V ne se fixe solidement qu'au-dessous du pH 5,6, tandis que l'As III reste toujours lié en quantité notable et augmente vers le pH 9,6.

L'analyse des liquides d'élution des cheveux ayant fixé As III, révèle une perte d'environ 70 % de l'arsenic fixé avant les trempages. Nous avons augmenté les temps de trempages successifs des cheveux ayant fixé As III en les portant de 1 h à 3 h, dans ces conditions l'arsenic des cheveux n'a diminué que de 10 % par rapport à l'arsenic des cheveux trempés 1 h. Les liquides de l'élution qui a duré 12 h n'ont donc dissous que 3 % de l'As III initialement fixé. Nous voyons que 30 % de l'arsenic primitivement fixé reste solidement lié aux cheveux et ne s'élimine ensuite que très difficilement.

Pour expliquer ces résultats et diriger nos futurs essais nous avons fait l'hypothèse suivante sur le mécanisme de fixation de l'As III. L'As III s'adsorberait d'abord sur le cheveu, puis réduirait les liaisons —S—S— de la kératine en donnant de l'As V et des groupes —SH, une nouvelle quantité d'As III se combinerait aux —SH formés. Le lavage acide éliminerait l'As V et n'attaquerait que faiblement l'As III lié au soufre pour lequel il a une grande affinité. A l'appui de cette hypothèse il nous faut citer les travaux de N. Strafford, P. F. Wyatt et F. G. Kershaw ([3]) qui extraient sélectivement au chloroforme en milieu acide (10 N) As III d'un mélange d'As III et As V avec le diéthyldithiocarbamate d'ammonium. De même la fixation de As III par les —SH du 2.3 Dimercapto-1-propanol est bien connue. Ces remarques nous ont suggéré d'abaisser le potentiel d'oxydoréduction des solutions d'As III. Nous avons donc immergé pendant 4 jours des cheveux dans une solution à pH 7,3 renfermant As III (50 mg/l) et un mélange hydrosulfite-sulfite déjà utilisé par l'un de nous ([4]).

Les cheveux ainsi traités furent lavés à l'eau et trempés comme précédemment dans diverses solutions pendant 1 h. L'analyse de ces cheveux nous a montré qu'ils renfermaient 3 000 γ/g d'arsenic. Ce résultat est en accord avec notre hypothèse.

Pour de faibles concentrations en As III 100 γ/l et avec le mélange hydrosulfite-sulfite nous avons fixé après 45 jours 60 γ/g d'arsenic sur les cheveux, les élutions étant toujours faites de la même façon. Ces résultats sont indépendants de l'origine féminine ou masculine des cheveux.

En conclusion, il apparaît que la méthode d'élution précédemment décrite et utilisée par les toxicologues enlève l'As V faiblement fixé

([3]) *Analyst*, **70**, 1945, p. 232.

([4]) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 359.

au-dessus du pH 5,6, mais qu'elle est incapable d'éliminer l'As III exogène combiné à la kératine.

Les réducteurs en abaissant le potentiel d'oxydoréduction du milieu augmentent considérablement l'As III fixé sur les cheveux même aux très faibles concentrations, ceci tend à montrer la nature chimique de la liaison As III-cheveu.

La liaison en milieu acide de l'As V a certainement une origine différente et mérite une autre étude.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude enthalpique des changements d'état d'une phase adsorbée*. Note (*) de MM. **Gabriel Boutillon**, **Charles Eyraud** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le problème du changement d'état des phases adsorbées a déjà été l'objet d'études théoriques ([1]) et expérimentales. Les méthodes utilisées jusqu'ici sont l'étude de la variation de propriétés électriques ([2]), des courbes de tension de vapeur ([3]), la dilatométrie ([4]), les mesures de capacité et de conductibilité calorifiques ([5]). L'analyse thermique différentielle permet, par sa sensibilité bien supérieure, une étude plus détaillée de ces phénomènes.

Nous avons effectué des essais sur trois adsorbants : une alumine préparée par activation d'hydrargillite à 500°, de surface spécifique 122 m^2/g, un gel de silice macroporeux, de surface spécifique 200 m^2/g, un charbon actif, de surface spécifique 500 m^2/g. La figure 1 reproduit les courbes d'analyse thermique différentielle enregistrées pour six échantillons d'alumine, I à VI, ayant respectivement adsorbé 94, 130, 174, 210, 223, 260 mg de vapeur d'eau par gramme d'alumine. Les courbes supérieures sont relatives à un régime de température décroissant de — 2°/mn, les courbes inférieures, à un régime de température croissant de + 2°/mn. Les essais ont été poursuivis à plus basse température, mais jusqu'à — 190°, on

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) Kubelka, *Z. Electrochem.*, 38, 1932, p. 611.

([2]) Higuti et Shimizu, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 198.

([3]) Patrick et Land, *J. Phys. Chem.*, 38, 1934, p. 1201; Batchelor et Foster, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 300; Brown et Foster, *Nature*, 169, 1952, p. 37; Coolidge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 596; Milligand et Rachford, *ibid.*, 36, 1932, p. 387; Emmett et Cines, *J. Phys. colloïd. Chem.*, 51, 1947, p. 12; *J. Phys. Chem.*, 51, 1947, p. 1261.

([4]) Foote et Saxon, *J. Amer .Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 1103; Jones et Gortner, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, p. 387; Balwant Rai Puri, Lekh Raj Sharma et M. L. Lakhanpal, *ibid.*, 58, 1954, p. 290.

([5]) Patrick et Kemper, *J. Phys. Chem.*, 42, 1938, p. 369; Higuti et Iwagani, *ibid.*, 56, 1952, p. 921.

n'observe plus d'autre phénomène que la condensation de l'air dans les pores. Aux faibles teneurs en eau adsorbée, l'analyse ne décèle qu'un phénomène thermique, entre — 20 et — 30°, dont l'importance croît avec la quantité d'eau adsorbée. Sur l'enregistrement, parallèlement à une accen-

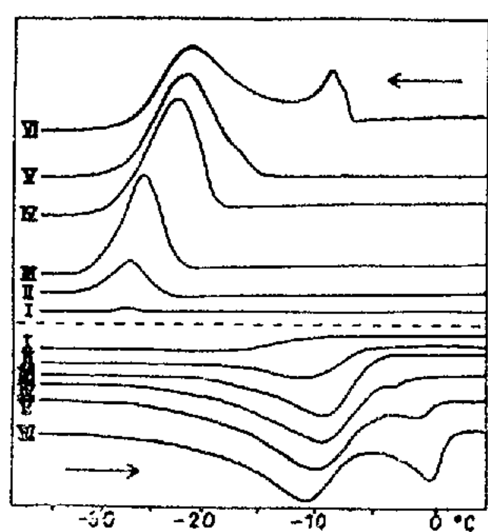


Fig. 1.

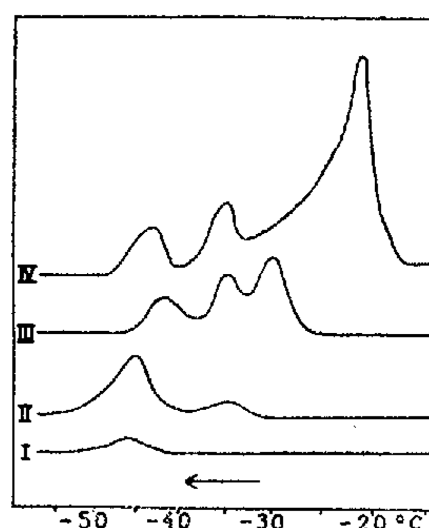


Fig. 2.

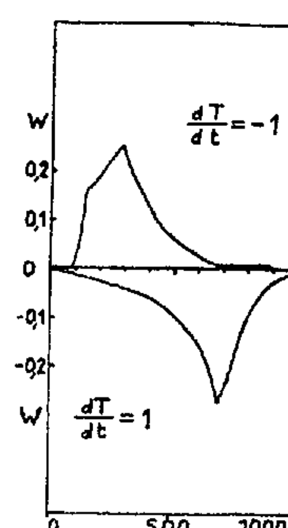


Fig. 3.

tuation du pic correspondant, on observe un déplacement progressif, vers l'abscisse 0°, de l'extrémité du pic la plus proche de cette abscisse. Puis, à partir d'une certaine teneur en eau, ce pic ne se modifie plus, mais un second pic apparaît, plus près de 0°, qui se développe de la même manière quand croît le poids d'adsorbat. Ces deux pics s'observent sur les deux réseaux de courbes de la figure 1. Ils restent distincts de celui correspondant à l'eau non adsorbée, si on opère sur une suspension aqueuse d'un échantillon saturé. La figure 2 reproduit les courbes obtenues avec des échantillons I à IV de gel de silice ayant adsorbé respectivement 84, 111, 184, 237 mg de vapeur d'eau par gramme de gel. Les courbes I à III ont été obtenues à un régime de température de — 2°/mn, la courbe IV à un régime de — 1°/mn. Il est clair que le phénomène est tout à fait analogue à celui décrit sur l'alumine, sauf qu'il se traduit ici par trois pics. Les courbes enregistrées en température croissante ne permettent pas de distinguer les pics, le phénomène étant toujours plus étalé au réchauffage. Les courbes obtenues avec du benzène adsorbé sur gel de silice (570 mg/g) présentent chacune un pic de même forme que le plus important observé sur l'eau. L'eau adsorbée sur charbon actif donne un très petit pic vers — 30°, le phénomène n'est pas décelable en température croissante. On peut tirer des conclusions très intéressantes sur la répartition des rayons de pores de l'adsorbant, à partir de ces réseaux de courbes et de l'équation thermodynamique

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{2\gamma M}{\Delta H\, dr}$$

où ΔT est l'abaissement de la température normale T_0 de changement d'état d'un adsorbat de tension superficielle γ, de masse moléculaire M,

de densité d, ΔH étant la variation d'enthalpie correspondante au changement d'état, r étant le rayon de pore de l'adsorbant. Ainsi, l'alumine présenterait deux domaines distincts de porosité, la silice trois. Mais, il est bien évident qu'il n'est pas légitime d'utiliser dans ce cas, les valeurs γ et ΔH relatives à l'état normal de l'espèce chimique considérée, même en tenant compte des corrections de température. En ce qui concerne ΔH, les premiers essais d'analyse enthalpique différentielle (6) entrepris pour mesurer les énergies ont donné des chaleurs latentes de 20 à 25 cal par gramme d'eau adsorbée sur gel de silice à des teneurs de 450 et 655 mg/g, soit environ le tiers de la chaleur latente de fusion de la glace, aux températures d'expérience. La figure 3 reproduit les courbes de puissance en fonction du temps, à des régimes de -1°/mn et $+1^\circ$/mn, concernant un échantillon de 1,87 g de gel de silice ayant adsorbé 0,84 g d'eau. On peut penser que, du point de vue enthalpique, l'état adsorbé est intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide. En effet, par son double effet d'empêchement stérique et de polarisation, la surface limite les degrés de liberté des molécules adsorbées. D'autre part, la substitution d'une interface solide-solide à une interface liquide-solide, et inversement, implique aussi un second terme dans la variation d'enthalpie lors du changement d'état.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Vitesse de réaction et mécanisme au voisinage de l'équilibre*. Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans une précédente Note (1), nous avons montré qu'au voisinage de l'équilibre la vitesse d'une réaction élémentaire est

$$V = \frac{V^+}{R}\frac{A}{T}, \qquad (1)$$

V^+ étant la vitesse absolue de la réaction et A son affinité, et que pour une description thermodynamique complète, c'est-à-dire dans laquelle tous les constituants intermédiaires sont représentés, les relations de Gibert-Onsager sont satisfaites. Mais l'expression que nous donnons de la vitesse d'une réaction globale en fonction de son affinité n'est pas générale. Nous allons établir ici la relation qui existe entre ces deux grandeurs.

La description thermodynamique utilisée dans la Note précédente peut être transformée en une description équivalente dans laquelle la première réaction

(6) Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 897.

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1379.

est la réaction globale. Au voisinage de l'équilibre, les vitesses sont

(2) $$v_i = \sum_{j=1}^{n} L_{ij} \frac{A_j}{T} \qquad (1 \leq i \leq n).$$

D'après les formules de transformation établies par I. Prigogine [2], les L_{ij} sont des fonctions linéaires homogènes des vitesses absolues. Comme les variations de nombre de moles relatives aux constituants intermédiaires sont négligeables devant celles relatives aux produits initiaux et finaux, on peut considérer que toutes les vitesses de réaction sont nulles à l'exception de $v_1 = v$, vitesse de la réaction globale qui est alors donnée par l'équation

(3) $$\begin{vmatrix} L_{11}\frac{A}{T} - v & L_{12} & \dots & L_{1n} \\ L_{21}\frac{A}{T} & L_{22} & \dots & L_{2n} \\ \dots\dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{n1}\frac{A}{T} & L_{n2} & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

soit

(4) $$v = \frac{D}{M_{11}} \frac{A}{T},$$

D est le déterminant des L_{ij} et M_{11} le mineur relatif à L_{11}. Le calcul direct de (D/M_{11}) en fonction des vitesses absolues est extrêmement compliqué ; ce coefficient se calcule plus simplement en s'aidant des deux propriétés suivantes :

a. Si une réaction globale A = N *s'effectue en n stades successifs et si pour chacun de ces stades on a* $v_i = L_i(A_i/T)$, *pour la réaction globale on a* $v = L(A/T)$ *avec*

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \dots + \frac{1}{L_n}.$$

L'affinité de la réaction globale est

(5) $$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n.$$

Comme B, C, ..., M ne sont que des groupes intermédiaires :

(6) $$v = v_1 = v_2 = \dots = v_n,$$

soit

(7) $$\frac{v}{L_i} = \frac{A_i}{T},$$

donc

(8) $$v\left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \dots + \frac{1}{L_n}\right) = \frac{A}{T}.$$

(2) *Bull. cl. sc. Acad. Roy. Belg.*, 32, 1946, p. 30-35.

β. *Si une réaction globale peut se faire par n processus parallèles et si pour chacun de ces processus on a* $v_i = L_i(A/T)$, *pour la réaction globale on a* $v = L(A/T)$ *avec*

$$L = L_1 + L_2 + \ldots + L_n,$$

ce qui est évident.

Nous avons considéré ici la vitesse v et la « force » (A/T) alors qu'en toute rigueur ce que nous venons de dire ne s'applique qu'aux différentielles dv et $d(A/T)$ pour $v = 0$ et $(A/T) = 0$. Nous allons examiner dans quel domaine autour de l'équilibre l'approximation que nous avons faite est valable.

Pour une réaction élémentaire, l'expression exacte de la vitesse de réaction est de la forme

$$V = B(k^+ a^+ - k^- a^-), \tag{9}$$

soit

$$V = V^+\left(1 - e^{-\frac{A}{RT}}\right) \tag{10}$$

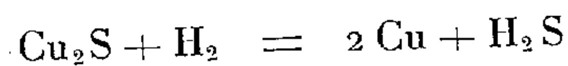
ce qui se confond avec la relation (1) dans la mesure où $(A^2/2R^2T^2)$ est négligeable devant (A/RT).

Les vitesses absolues sont essentiellement positives, si bien qu'au voisinage de l'équilibre les réactions élémentaires se font toujours dans le sens où leur affinité est positive. Considérons l'expression (5); si chacun des stades $1, 2, \ldots, n$ est une réaction élémentaire, les affinités $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sont soit toutes positives soit toutes négatives. La valeur absolue de l'affinité de la réaction globale est ainsi plus grande que la valeur absolue de l'affinité d'une réaction intermédiaire quelconque. Il en résulte que si l'affinité de la réaction globale est petite devant (RT) l'approximation que nous avons faite est parfaitement justifiée.

Remarquons finalement que les coefficients L se calculent d'une façon analogue aux conductances électriques. Il semble tout indiqué de les appeler *conductances chimiques*.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Détermination des activités du cuivre et de l'or dans leurs alliages.* Note (*) de M. **Daniel Balesdent**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Ayant montré l'intérêt que devait présenter l'emploi d'une méthode chimique pour la détermination des activités du cuivre et de l'or dans leurs alliages [1], nous avons étudié l'équilibre de réduction du sulfure cuivreux par l'hydrogène en présence d'or. Le cuivre formant avec l'or une solution solide, la réaction



$$Cu_2S + H_2 = 2\,Cu + H_2S$$

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) D. Balesdent et M. Dodé, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2236.

devient bivariante. La constante d'équilibre K, dont la valeur est bien connue, grâce aux mesures de AA. Brooks [2], se trouve liée à l'activité a du cuivre dans l'alliage par la relation

$$K = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} a^2.$$

La mesure du rapport $\rho = p_{H_2S}/p_{H_2}$ en fonction du titre N en cuivre de l'alliage fournit immédiatement la valeur de l'activité $a = \sqrt{K/\rho}$ et du coefficient $\gamma = a/N$.

Les expériences ont été conduites, en circuit fermé, dans un appareil à double enveloppe, afin d'éviter les pertes éventuelles d'hydrogène par suite de la porosité de la silice. Une pompe en verre assurait la circulation des gaz. La composition de ceux-ci a été déterminée par des mesures de pressions. A cet effet, on isolait une partie du circuit gazeux et l'on y mesurait la pression avant et après condensation de l'hydrogène sulfuré. Après les mesures, les gaz étaient remis en circulation dans l'appareil entier, si bien que les mesures n'apportaient aucune perturbation à l'atteinte de l'équilibre. L'alliage d'or et de cuivre a été introduit dans l'appareil à l'état de feuilles de 10 μ d'épaisseur, coupées en petits morceaux. Des additions convenables d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène, permettaient d'obtenir les titres désirés pour l'alliage.

Après chaque introduction de gaz, on effectuait une série de mesures aux différentes températures choisies. Le volume de l'appareil (250 cm³) étant faible devant le poids d'alliage utilisé (10 g), le titre de l'alliage variait très peu au cours de telles mesures ; pour faciliter l'exposé des résultats, nous avons ramené les valeurs de ρ mesurées à celles que l'on aurait eu si le titre, dans chaque série, avait gardé sa valeur moyenne. Nous donnons ci-dessous les valeurs que nous avons obtenues pour l'expression — RT Log γ, laquelle est plus intéressante que les activités elles-mêmes pour l'interprétation des propriétés des solutions.

T(° K).	800.	870.	950.	1 050.	1 150.	N.
— RT Log γ	3 678	3 718	–	–	–	0,19
	3 568	3 593	–	–	–	0,21
	3 318	3 361	3 408	–	–	0,26
	3 091	3 121	3 153	3 213	3 231	0,30
	2 916	2 948	2 967	3 012	3 058	0,33
	–	–	–	2 870	–	0,35
	2 656	2 709	2 727	2 757	2 802	0,37
	–	–	2 614	2 658	2 723	0,38
	–	2 355	2 372	2 377	2 433	0,42
	2 144	–	2 159	2 176	2 226	0,45
	–	–	1 990	1 996	2 016	0,48

Indiquant par une étoile * toute grandeur relative à un constituant pur, les

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2464-2467.

valeurs du tableau permettent de calculer l'entropie et l'enthalpie spécifique du cuivre dans l'alliage

$$s = s^* - R\,\mathrm{Log}\,N - \left[\frac{\partial(RT\,\mathrm{Log}\gamma)}{\partial T}\right]_N.$$

Nos valeurs montrent que le second terme de cette expression, bien que faible, n'est pas nul. La solution, sans être absolument régulière, n'en est cependant pas très éloignée. Nous avons pu, avec une bonne approximation, exprimer ce second terme par une fonction de $(1-N)$, valable à toute température :

$$s = s^* - R\,\mathrm{Log}\,N + 0,84(1-N)^2.$$

On en déduit, pour l'enthalpie spécifique du cuivre dans l'alliage :

$$h = h^* + RT\,\mathrm{Log}\gamma + 0,84\,T(1-N)^2,$$

ce que l'on peut représenter, avec une assez bonne approximation, par l'expression

$$h = h^* - 7500\,(1-N)^2 - 350\,(1-N)^3 + 4250\,(1-N)^4,$$

ce qui revient à représenter nos valeurs expérimentales par l'expression analytique

$$RT\,\mathrm{Log}\gamma = -(7500 + 0,84\,T)(1-N)^2 - 350\,(1-N)^3 + 4250\,(1-N)^4.$$

L'intégration de l'équation de Duhem-Margules donnerait les entropies et les enthalpies spécifiques de l'or dans l'alliage.

Ces résultats fournissent pour la solution or-cuivre un écart à l'idéalité plus grand que ne l'ont trouvé nos prédécesseurs, par mesure de f. é. m. ([3]), ([4]), ([5]); leurs valeurs de $RT\,\mathrm{Log}\gamma$ n'atteignent que 25 à 75 % des nôtres, et varient en outre fortement avec la température. Il semble que les forces électromotrices mesurées soient trop faibles, les mesures devant être perturbées par un phénomène de nature mal connue.

Les quelques valeurs obtenues en 1940 par Knepper et Schenck ([6]) pour la composition de mélanges H_2S, H_2 en présence de sulfure de cuivre et d'or en poudre se rapprochent davantage des nôtres, tout en leur restant inférieures de 15 % environ. Sans doute l'équilibre véritable n'était-il pas atteint dans leurs expériences.

([3]) C. Wagner et G. Engelhardt, *Z. Physik. Chem.*, A 159, 1932, p. 241-267.
([4]) F. Weibke et U. Quadt, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 715-727.
([5]) P. Chiche, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 361-398.
([6]) R. Schenck, *Naturforsch. u. Medizin in Deutschland*, Bd 27, 1939-1946, p. 60-64.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la surtension du cadmium dans des solutions de sulfate de cadmium.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a relevé les courbes de surtension sur des cathodes de Cd, dans des solutions de sulfate de Cd et en présence d'un excès de SO_4H_2. Ces courbes présentent toutes un palier de diffusion mais n'ont pas de portion rectiligne expérimentale. En tenant compte de la diffusion, on a pu vérifier, dans ce cas particulier, la théorie générale de la surtension de R. Audubert et déterminer les valeurs des coefficients de transfert.

La théorie générale de la surtension de R. Audubert s'exprime par l'équation

$$(1) \qquad I = K[M^{+\nu}]\,e^{-\frac{W-\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}} - K'[M]\,e^{-\frac{W'+\beta\nu\mathcal{F}V}{RT}}$$

dans laquelle : I est la densité de courant traversant l'électrode étudiée, K et K' les constantes cinétiques, $[M^{+\nu}]$ et $[M]$ les activités des ions dans la solution et des atomes sur l'électrode, W et W' les énergies d'activation, α et β les coefficients de transfert, ν la valence de l'ion qui se décharge, $\mathcal{F}$ le Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et V le potentiel de l'électrode.

L'étude de la surtension du Cd présente un certain nombre de difficultés bien connues dues principalement aux modifications de l'état de surface de l'électrode au cours de l'électrolyse. Les conditions données, choisies après une étude préalable, dans lesquelles nous nous sommes placée, permettent d'éviter ou de réduire ces phénomènes parasites.

Toutes les expériences ont été faites à 20°C, sous azote, dans des solutions N/10, N/50, N/100 en sulfate de cadmium, en présence de SO_4H_2 (0,24 N, N, 2,4 N) pour réaliser des forces ioniques constantes au cours des mesures. Dans tous les cas, le rendement de dépôt était de 100 %. Toutes les électrodes étaient décapées et préparées de la même manière par cadmiage préalable. L'expérience montre que l'application du courant, au début de l'expérience, entraîne une modification de l'état de surface de l'électrode, mais que dès la deuxième courbe les phénomènes sont sensiblement reproductibles surtout dans les solutions diluées en ions Cd^{++} où le dépôt cathodique est peu important.

Dans le cas général de la théorie de la surtension, la courbe log(I) en fonction de η présente trois régions : la première, aux intensités les plus faibles, où la réaction inverse n'est pas négligeable, permet le calcul de β ; la deuxième où la réaction inverse devient négligeable et où la diffusion n'intervient pas est une droite dont la pente permet le calcul de α ; la troisième où la diffusion est

(*) Séance du 31 janvier 1955.

importante et où l'intensité efficace est donnée par $I' = I/(1 - I/I_\infty)$, I_∞ étant le palier de la diffusion.

Dans le cas du cadmium les courbes de surtension obtenues (*fig.* 1) ne présentent pas de portion rectiligne. La diffusion intervient même dans le domaine où la réaction inverse n'est pas négligeable.

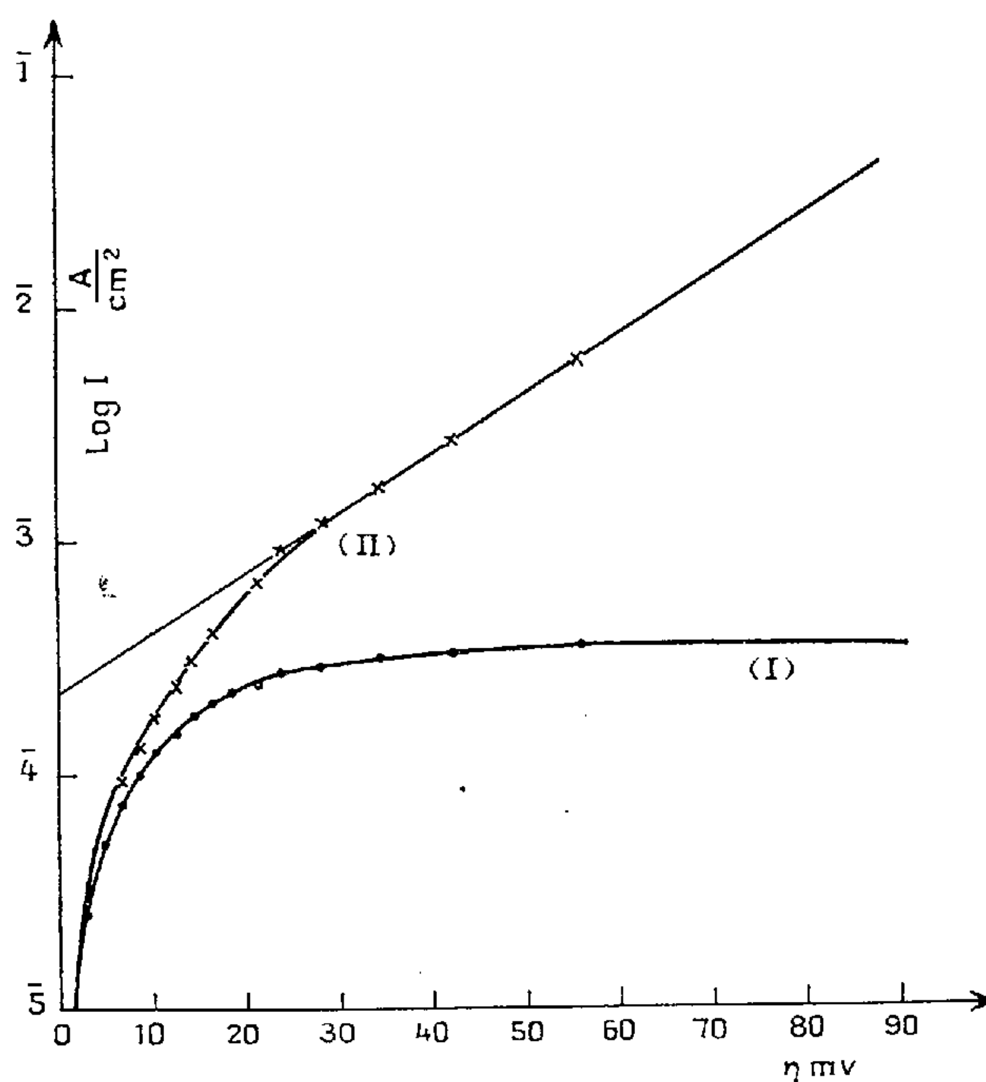


Fig. 1. — Solution : $SO_4Cd\ N/10$, SO_4H_2 2,4N 20°.
I, courbe expérimentale; II, correction de la diffusion.

On tient compte de la diffusion en écrivant que

$$[Cd^{++}] = [Cd^{++}]_0\left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right); \tag{2}$$

En écrivant qu'à l'équilibre $I_0 = 0$, on peut éliminer [Cd]; en posant ensuite $\eta = V - V_0$, l'équation (1) devient

$$I = k[Cd^{++}]_0\left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right)e^{\frac{\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}}\left[1 - \frac{e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}}{1 - \frac{I}{I_\infty}}\right]. \tag{3}$$

En passant aux logarithmes on a

$$\left[\log I - \log\left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right)\right] - \left[k' + \frac{\alpha\nu\mathcal{F}V}{RT}\log e\right] = \log\left[1 - \frac{e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu\mathcal{F}\eta}{RT}}}{1 - \frac{I}{I_\infty}}\right]. \tag{4}$$

Les termes de la première parenthèse représentent la courbe II (intensité

efficace compte tenu de la diffusion $[\log I' = \log I - \log(1 - I/I_\infty)]$. Les termes de la deuxième parenthèse sont les points sur la droite et son prolongement.

En appliquant l'équation (4) au bas de la courbe où la réaction inverse intervient, on peut tirer la valeur de $(\alpha + \beta)$, en tenant compte de $\nu = 2$ et $RT/\mathcal{F} \log e = 58$ mV à 20°C.

On a obtenu les résultats suivants :

	SO_4Cd N/10.		SO_4Cd N/50.		SO_4Cd N/100.	
	α.	$\alpha+\beta$.	α.	$\alpha+\beta$.	α.	$\alpha+\beta$.
SO_4H_2 0,24N	0,74	0,98	–	–	–	–
SO_4H_2 N	–	–	0,76	–	0,76	1,25
SO_4H_2 2,4N	0,76	1,06	–	–	0,8	1,3

Ces résultats établissent que la théorie générale s'applique à la décharge des ions Cd^{++} Mais les valeurs obtenues pour β, tout au moins dans les cas où la force ionique est grande par addition de SO_4H_2 très concentré, semblent trop élevées. Cette anomalie pourrait être expliquée par l'existence d'effets de corrosion. L'étude de ce facteur montre, en effet, que, au cours de la corrosion du cadmium en solution d'acide sulfurique, le potentiel devient plus positif, ce qui correspond effectivement à une augmentation de β.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'électrolyse de la cryolithe pure et des solutions cryolithiques d'alumine.* Note (*) de M. **Pierre Mergault**, présentée par M. Eugène Darmois.

L' « effet d'anode » dans l'électrolyse de la cryolithe pure fondue est dû à une couche isolante fortement adsorbée par le graphite de l'anode, et dont on montre la particulière stabilité, même en présence de solutions cryolithiques d'Al_2O_3. On en déduit que l'acte primaire à l'anode, dans l'électrolyse d'une solution d'Al_2O_3, ne peut être que la décharge des ions O^{--}.

Les mesures de tension de décomposition faites jusqu'ici sur des solutions d'Al_2O_3 dans la cryolithe fondue, montrent, par la diversité des résultats obtenus, que les conditions expérimentales ont une énorme influence sur ces mesures. Des études sur l'influence de ces conditions ont déjà été faites [*voir* par exemple (1) et (2)].

J'apporte ici des mesures qui n'ont de sens que pour les conditions expérimentales fixées, et qui n'ont de valeur que par comparaison à d'autres mesures faites dans les mêmes conditions.

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) A. Vajna, *Bull. Soc. franç. électr.*, 7e série, 2, 1952, n° 14, p. 85-91.

(2) *Bull. Soc. franç. électr.*, 6e série, 7, 1947, n° 74, p. 531-544.

Les mesures sont faites à la température arbitrairement choisie de 1020°C. Le creuset en graphite sert d'anode et sa cavité cylindrique intérieure, de 40 mm de diamètre, 90 mm de haut reçoit une charge de 160 g de cryolithe pure ou additionnée de 1/4 équiv-g électrolytique d'Al_2O_3 (*voir* schéma). La cathode, cylindrique également, est une barre creuse de graphite de 16 mm de diamètre extérieur; elle contient un protège-couple en acier inoxydable et le couple Pt-PtRh, qui par l'intermédiaire d'un régulateur de température régularise la température du bain à $\pm 2°$ près. La cathode est placée au centre du creuset et son extrémité plate est à 12 mm du fond de celui-ci. On trace alors une courbe tension-courant par points aussi rapprochés que possible, à partir d'une densité de courant de 0,25 A/cm² à la cathode (soit environ 0,08 A/cm² à l'anode), et par intensités décroissantes.

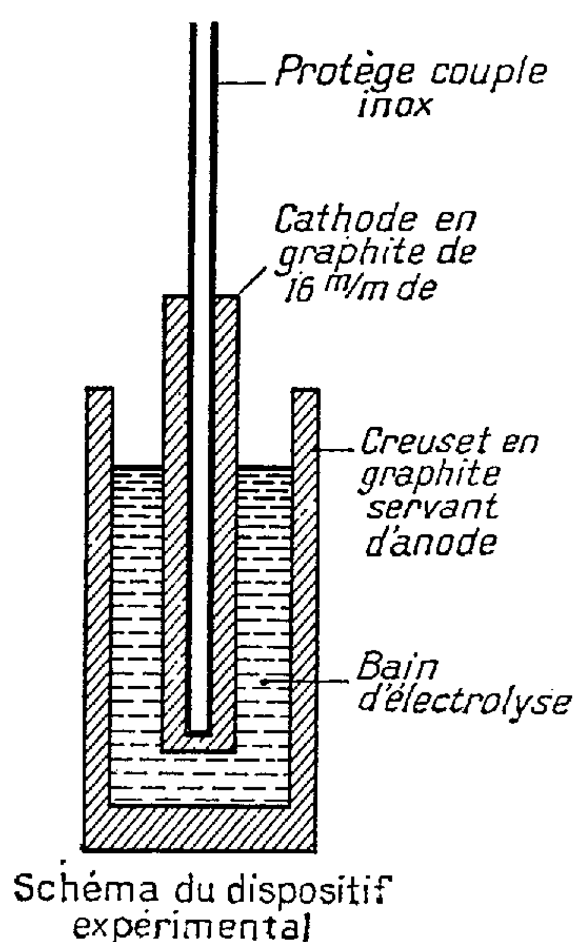


Schéma du dispositif expérimental

Chaque fois que l'on établit une nouvelle courbe tension-courant, le creuset-anode et la cathode doivent être renouvelés : en effet, si le creuset a déjà servi à d'autres expériences, les résultats ne sont plus reproductibles. Par exemple, en gardant le même creuset, mais en changeant chaque fois de cathode et de bain, étant entendu que les bains successifs ont la même composition (celle donnée plus haut pour la solution d'alumine, pour fixer les idées) on a trouvé successivement : 1re courbe : 1,08 V; 2e courbe (cathode et bain neufs, même creuset) : 1,12 V; 3e courbe : 1,35 V, et enfin 4e courbe : 1,41 V. Ceci montre que la paroi du creuset, bien que chaque fois grattée et nettoyée aussi soigneusement que possible, est altérée de plus en plus profondément.

L'électrolyse de la cryolithe pure avec anode de graphite donne lieu au phénomène dit « effet d'anode » ([1]) et ([3]), qui se manifeste par une brusque augmentation du voltage aux bornes de la cellule d'électrolyse, avec baisse corrélative de l'intensité du courant qui la traverse. On distingue alors entre le creuset-anode et le bain de minuscules étincelles ([1]) dues à la présence d'une couche isolante entre le creuset et le bain. Il se produit une forte adsorption des produits formés par l'électrolyse à l'anode, par le graphite qui constitue celle-ci. J'ai pu mettre en évidence cette couche adsorbée par examen des surfaces de graphite non altérée, et altérée par l'effet d'anode, aux rayons X. M. Ravaille s'est chargé d'établir les radiogrammes correspondants, au moyen du dispositif, qu'il a mis au point ([4]). La méthode employée utilise le dispositif de Brindley ([5]). La grande surface de l'échantillon soumise au faisceau incident, et l'incidence du faisceau sur cette surface (l'angle du faisceau avec la surface est de 10 ou 12°) ont permis de mettre en évidence pour la surface de graphite altérée par l'effet d'anode, deux raies supplémentaires correspondant à des distances réticulaires de 2,73 et 2,32 Å, raies qui n'apparaissent pas avec des surfaces de graphite non altérées. Ces raies n'ont pas pu être identifiées avec celles d'un corps connu et susceptible de se former à l'anode dans une telle électrolyse.

La couche adsorbée par le graphite lors de la production de l'effet d'anode peut être mise en évidence d'une autre façon. Ainsi un creuset où s'est produit l'effet d'anode, est refroidi, débarrassé de son bain, rechargé d'un bain neuf, par exemple une solution cryolithique d'Al_2O_3 : on observera encore l'effet d'anode, tout au moins au début de l'électrolyse, et cela, même si avant d'électrolyser, on a laissé ce nouveau bain en contact avec le creuset altéré pendant une demi-heure par exemple. Si on admet alors que l'acte primaire anodique dans une solution cryolithique d'Al_2O_3 concerne un anion fluoré, lequel après décharge réagirait sur le bain pour libérer de l'oxygène, la couche isolante dont il vient d'être question ne pourrait pas subsister en présence d'une solution cryolithique contenant des ions O^{--}. Il nous faut donc admettre que l'acte primaire anodique pour les solutions cryolithiques d'alumine, est la décharge des ions O^{--}.

([3]) E. Bonnier et J. L. Andrieux, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1230.

([4]) M. Ravaille, *Comptes rendus des Réunions d'études du groupe français des argiles*, 5, 1953, p. 36-41.

([5]) G. W. Brindley, *X-Ray Identification and crystal structures of clay minerals*, 61, n°s 3, 6, London, 1951.

PHOTOCHIMIE. — *Émission de rayonnement ultraviolet dans les mélanges gazeux soumis à l'action des particules* α. Note (*) de Mme **Solange Lormeau-Loustau**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'intensité du rayonnement émis n'est pas toujours la somme des intensités correspondant à chaque gaz. Cette perte de photons semble impliquer une réaction entre les constituants du mélange.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'action des particules α sur les gaz s'accompagne d'une émission de rayonnement ultraviolet décelée au moyen de compteurs photoélectriques à CuI/alcool (sensibles dans le domaine 1900-2600 Å). L'expérience a montré que l'intensité de l'émission était proportionnelle à la racine carrée de la pression pour les gaz diatomiques et proportionnelle à la pression pour les gaz monoatomiques. Ces résultats peuvent s'interpréter par l'hypothèse de la formation d'atomes excités.

Il nous a paru intéressant d'étudier ces mêmes effets sur des mélanges gazeux. Les expériences ont été faites sur les mélanges $N_2 + O_2$, $N_2 + H_2$, $H_2 + O_2$. Dans chaque cas nous avons déterminé au moyen du dispositif déjà décrit, l'émission ultraviolette pour des proportions variables des deux constituants, les pressions partielles de chacun d'eux étant connues.

Les résultats expérimentaux des trois couples de gaz étudiés se différencient nettement les uns des autres.

Ainsi que le montrent les courbes obtenues avec les couples N_2+O_2 et N_2+H_2, courbes d'émission en fonction de la composition du mélange, il est évident que dans tout le domaine de pressions utilisé le nombre de photons émis est inférieur à celui qui correspondrait à une simple loi d'additivité. Ce résultat est particulièrement frappant dans le cas du mélange $N_2 + O_2$ (*fig.* 1).

Alors que les mélanges $H_2 + O_2$ obéissent à une loi d'additivité, les deux premiers cas au contraire mettent en évidence des interactions entre les deux constituants du mélange. Dans un travail récent [2] A. E. Grün et E. Schopper, travaillant avec des multiplicateurs électroniques dans un domaine spectral différent, font mention de résultats analogues et les attribuent à des désactivations optiques.

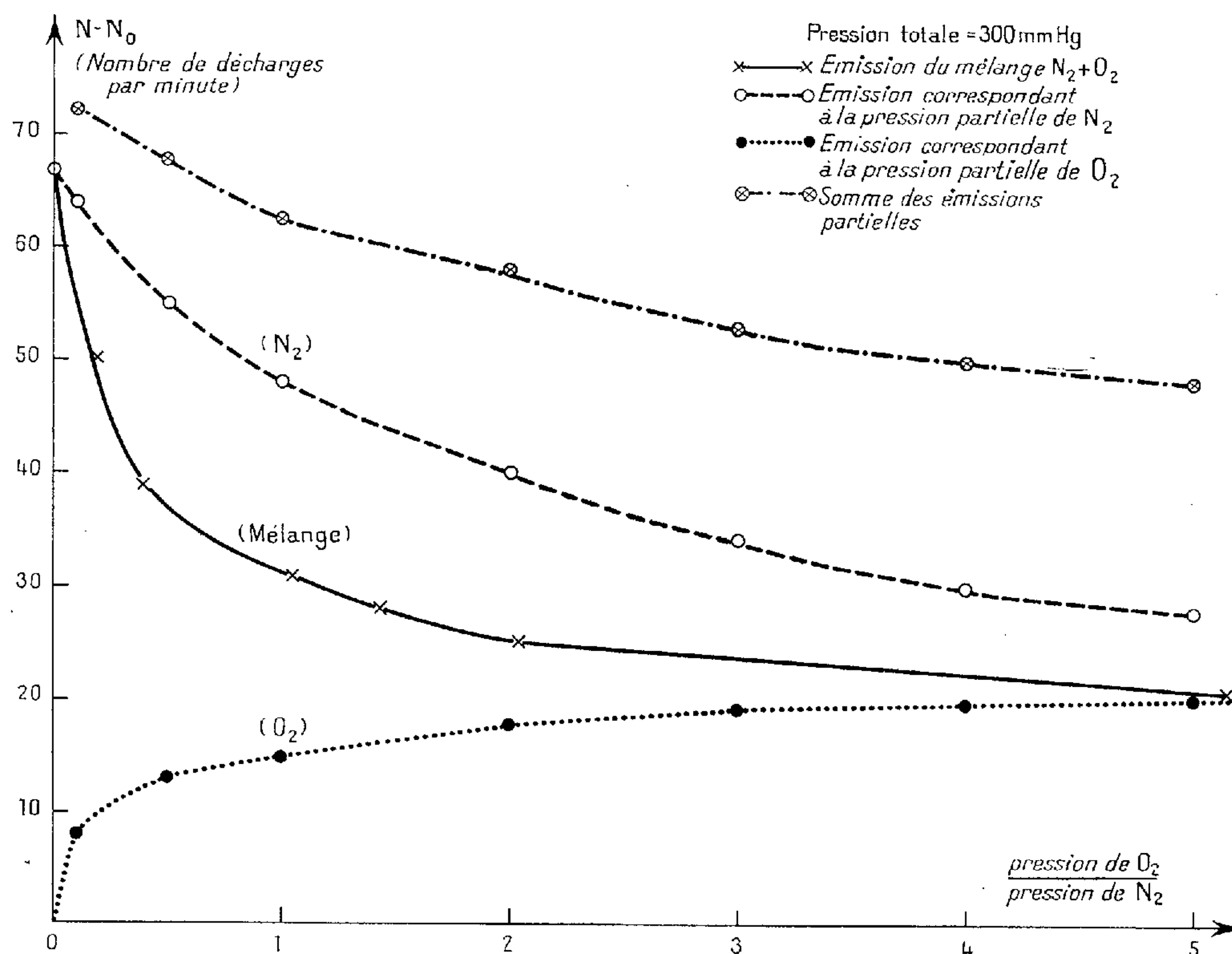
Ce processus peut évidemment intervenir, mais il est d'autre part certain, ainsi que R. Audubert l'a montré, que dans de nombreuses réactions chimiques l'émission d'ultraviolet est la preuve quantitative du rôle que jouent les photons de grande énergie dans le mécanisme interne de la réaction. On peut donc

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) R. Audubert et S. Lormeau, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 318.

(2) *Z. Naturforsch.*, 9*a*, 1954, p. 134.

imaginer qu'il en serait de même dans le cas des effets observés avec les mélanges gazeux. Si, comme on l'a supposé, l'action des particules α sur les gaz provoque la formation d'atomes excités, il est normal de penser que ces atomes sont particulièrement aptes à réagir. D'ailleurs on sait depuis longtemps (3) que les mélanges $N_2 + H_2$ produisent de l'ammoniac sous l'influence des particules α, et que les mélanges $N_2 + O_2$ donnent lieu, avec un rendement plus élevé, à la formation de NO, N_2O et NO_2.



On peut, grâce à des considérations simples à partir des lois de variation de l'intensité du rayonnement des constituants en fonction des pressions partielles, prévoir l'apparition des produits précédents.

Les conclusions sont les suivantes :

Pour $P(O_2)/P'(N_2) < 3/4$ la formation de N_2O est prépondérante.

Dans le cas où $3/4 \leqq P(O_2)/P'(N_2) < 2$ on peut obtenir soit NO, soit N_2O, soit le mélange.

Enfin dans le cas où $P(O_2)/P'(N_2) \geqq 2$ les deux composés NO et NO_2 sont possibles.

(3) Samuel C. Lind, *The chemical effects of alpha particles and electrons*, 1928, p. 83 et 100.

Pour $P(O_2)/P'(N_2) \leq 1/5$ il y aurait une disparition presque totale de l'oxygène, et pour $P(O_2)/P'(N_2) \geq 5$ une disparition presque totale de l'azote.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur une méthode de préparation des membranes osmotiques permettant leur utilisation avec des polymères polydispersés.* Note de MM. **Jean-Baptiste Donnet** et **Rigobert Roth**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons montré récemment [1] l'importance de l'erreur entraînée dans les déterminations osmotiques par la diffusion du polymère à travers une membrane qui n'est pas rigoureusement semi-perméable, ce qui est pratiquement toujours le cas quand on effectue ces déterminations avec des échantillons de petite masse ou des polymères polydispersés, les membranes courantes étant alors plus ou moins perméables aux macromolécules de petite masse. Une publication très récente de W. N. Broatch et C. T. Greenwood [2] vient d'attirer à nouveau l'attention sur les discordances des mesures osmotiques faites sur un même échantillon.

Les membranes cellulosiques sont gonflées par l'eau et l'on observe qu'elles subissent dans la méthyl-éthyl cétone une contraction qui diminue leur diamètre dans un rapport de 5 à 3, la membrane étant également durcie. La perméabilité de la membrane varie beaucoup au cours de cette contraction qui resserre probablement ses pores, et elle devient nulle après une immersion brutale prolongée dans la méthyl-éthyl cétone.

Nous avons pensé qu'il devait être possible d'utiliser cette observation pour diminuer la perméabilité des membranes cellulosiques les plus serrées, du type « ultracellafilter feinst » de la Sartorius Werke, en les faisant se contracter progressivement ce qui doit diminuer la porosité de façon progressive, et nous avons cherché à obtenir ainsi des membranes permettant de mesurer sans précautions spéciales la pression osmotique d'un polymère polydispersé.

Afin d'obtenir une contraction contrôlée de la membrane on la place dans un mélange d'alcool méthylique et de méthyl-éthyl cétone, où la contraction est plus lente que dans la méthyl-éthyl cétone pure et fonction de la teneur du mélange en méthyl-éthyl cétone.

Nous avons obtenu de bons résultats avec le mode opératoire suivant : la membrane prélevée dans l'eau où elle est conservée est placée dans un mélange de volumes égaux d'alcool méthylique et de méthyl-éthyl cétone où on la laisse jusqu'à ce que son diamètre soit devenu les $4/5^e$ du diamètre initial (de 5 à 15 mn selon la teneur en eau de la membrane traitée), puis la

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 1255.
(2) *J. Polym. Sc.*, 14, 1954, p. 593.

membrane égouttée est plongée une dizaine de minutes dans la méthyl-éthyl cétone pure, puis placée dans de l'alcool méthylique pur jusqu'à ce que la souplesse qu'elle y acquiert permette le montage sur l'osmomètre, soit un séjour de l'ordre de 1 mn. La membrane est alors mise en place dans l'osmomètre où elle doit être conditionnée au solvant utilisé pour la mesure. Nous avons observé que la membrane étant montée sur l'osmomètre et placée ainsi sous tension sa porosité ne varie plus guère dans les traitements ultérieurs.

Nos mesures ayant été effectuées avec des solutions dans la méthyl-éthyl cétone la membrane est adaptée à ce solvant en remplissant successivement l'osmomètre avec des mélanges d'alcool méthylique et méthyl-éthyl cétone à concentration croissante pour terminer par la méthyl-éthyl cétone pure.

Il faut enfin adapter la membrane aux solutions étudiées afin d'éviter les erreurs entraînées par l'absorption du polymère sur la membrane (3). Pour ce faire, dans le cas de l'utilisation d'un osmomètre type Fuoss et Mead, le solvant pur et la solution sont introduits chacun dans leur demi-cellule respective et laissés en contact prolongé avec la membrane (au moins 1 h); nous avons complété ce traitement par une vidange de l'appareil suivi d'un nouveau remplissage, les niveaux libres du solvant et de la solution étant ajustés au voisinage de la dénivellation d'équilibre déterminée approximativement par une mesure préliminaire (surpression du côté solvant), la membrane étant ainsi laissée pendant 12 h.

Après ce dernier traitement la membrane saturée du polymère à la concentration de la solution utilisée, et dans les conditions de la mesure, est alors prête pour une mesure à cette concentration. Si une même membrane doit être utilisée pour des mesures à des concentrations différentes il faudra travailler en allant des basses aux hautes concentrations, et en répétant le traitement précédent pour chaque nouvelle concentration on évitera ainsi les erreurs dues à la désorption du polymère qui pourrait se produire en passant des concentrations élevées aux plus basses. Cette dernière source d'erreur est généralement négligée à tort par les expérimentateurs.

Nous avons étudié avec la méthode décrite un échantillon de polystyrolène le « P III », purifié du monomère et des impuretés de polymérisation par précipitation d'une solution benzénique dans un excès d'alcool méthylique. Les mesures à une même concentration sont très reproductibles et ne diffèrent jamais de plus de 5 %. On obtient ainsi $M_n = 67\,800$.

---

(3) A. M. Jung, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 571; S. Rothamnn, A. Schwebel et S. G. Weissberg, *J. Polym. Sc.*, 11, 1953, p. 381.

Cet échantillon est très polydispersé ([4]) et les mesures sans précautions donnent M_n 120 à 130 000, alors que des mesures rapides faites en se plaçant très près de l'équilibre, et dans lesquelles la diffusion à travers la membrane est évitée nous avaient donné précédemment ([1]) $M_n = 68\,000$ pour le même échantillon.

La concordance entre les valeurs mesurées dans nos deux séries d'expérience semble indiquer que nous avons bien atteint la vraie valeur de M_n, ce qui permet d'apprécier l'erreur commise dans des mesures osmotiques lorsque la diffusion n'est pas évitée.

CHIMIE DES RADIATIONS. — *Dosimétrie du rayonnement γ d'un réacteur nucléaire par irradiation de ferrine.* Note de M. **Jacques Pucheault**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Il a déjà été établi ([1]), ([2]) que les rayons γ réduisent les solutions de ferrine (orthophénanthroline ferrique) en ferroïne (orthophénanthroline ferreuse) proportionnellement à l'énergie absorbée et que la formation d'un peroxyde d'orthophénanthroline prolonge cette réduction après la fin de l'irradiation. Compte tenu de cet effet prolongé, le rendement radiochimique total de la réduction est $G_\gamma = 12{,}5$ en milieu neutre pour le rayonnement γ du radio-cobalt. Des irradiations par les rayons α du radon nous ont, par ailleurs, permis de déterminer le rendement G_α qui est de l'ordre de 1.

On admet que les rayonnements à ionisation dense (protons et noyaux de reculs) d'un réacteur nucléaire produisent des réductions avec des rendements voisins des G_α. Étant donné l'effet prédominant des rayons γ il paraissait donc possible d'employer la radio-réduction de la ferrine pour la dosimétrie du rayonnement γ d'une pile atomique et nous avons pu mettre au point cette méthode à la pile de Châtillon.

Additivité. — Nous avons d'abord vérifié l'additivité des réductions produites par les effets simultanés du rayonnement γ et des particules à ionisation dense. Pour cela on a irradié à la pile des solutions de ferrine contenant BO_3H_3 de concentrations variables. La réaction $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ augmente alors la proportion des rayonnements à ionisation dense et l'on trouve ainsi que la réduction totale est $Q = Q_0 + G_\alpha I_\alpha t$ où Q_0 est la quantité réduite par le rayonnement propre de la pile et mesurée dans une solution sans bore et $I_\alpha = Kn(BO_3H_3)$ l'intensité du rayonnement $\alpha + Li$ exprimée en centaines d'électrons-volts par

([4]) J. Hengstenberg, Communication privée de la courbe de répartition du P III qui est largement étalée.

([1]) J. Pucheault et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 196.

([2]) M. Lefort et J. Pucheault, *Ibid.*, p. 580.

centimètre cube et par unité de temps. Il y a donc additivité comme dans le cas de la réduction du sulfate cérique ([3]). Le rendement G_α a été trouvé égal à 1,15.

Effet des rayonnements à ionisation dense. — Si l'on irradie simultanément dans la même cartouche d'irradiation une solution de ferrine et une solution de sulfate cérique par le rayonnement complexe de la pile (rayons γ, protons de recul, etc.) les réductions observées au total sont donc :

$$Q_0 = G_\gamma I_\gamma t + G_p I_p t \quad \text{pour la ferrine}$$

et

$$q_0 = g_\gamma I_\gamma t + g_p I_p t \quad \text{pour le sulfate cérique.}$$

Ces deux équations permettent d'exprimer, pour la réduction de la ferrine, l'importance relative de l'effet des rayonnements à ionisation dense

$$\frac{G_p I_p}{G_p I_p + G_\gamma I_\gamma} = F = \frac{q_0 - \dfrac{g_\gamma}{G_\gamma} Q_0}{\left(\dfrac{g_p}{G_p}\right) - \left(\dfrac{g_\gamma}{G_\gamma}\right) Q_0},$$

soit en remplaçant les rendements par leurs valeurs

$$F = \frac{\dfrac{q_0}{Q_0} - 0{,}43}{2{,}75}.$$

En mesurant q_0 et Q_0 pour diverses positions dans les canaux périphériques de la pile, il a été ainsi trouvé que les rayonnements à ionisation dense n'intervenaient que pour 8 % au maximum de la réduction. A 8 % près on a donc

$$Q_0 = G_\gamma I_\gamma t.$$

Résultats de l'emploi de la ferrine comme dosimètre. — En poursuivant cette étude nous avons constaté les faits suivants :

1° La dose de rayon γ mesurée par la réduction de la ferrine est sensiblement proportionnelle à la puissance de fonctionnement de la pile.

2° A l'interruption du fonctionnement de la pile, l'intensité du rayonnement γ diminue de plus de 90 % et décroît ensuite rapidement.

3° En fonction de la distance de la cuve centrale, l'intensité de ce rayonnement décroît plus rapidement que le flux neutronique.

4° Une partie importante du rayonnement γ mesuré provient de réactions n, γ qui ont lieu à l'intérieur de la cartouche d'irradiation. On a pu constater que ce rayonnement γ secondaire est 30 à 45 % du rayonnement γ total, en enfermant les cartouches dans une brique creuse en bismuth qui absorbait les rayons γ de la pile en cette position.

([3]) M. Haïssinsky et J. Pucheault, *Ibid.*, 49, 1952, p. 295.

5° Compte tenu de cette correction, l'énergie des rayonnements γ de la pile de Châtillon varie de $2,2.10^{16}$ eV/cm³/h/kW à 10 cm de la cuve centrale à $0,8.10^{16}$ eV/cm³/h/kW à 50 cm.

Ces résultats sont approximativement en accord qualitatif et quantitatif avec ceux obtenus par mesure d'ionisation ([4]). On peut donc employer la réduction de la ferrine pour connaître à 10 % près l'énergie du rayonnement γ produit par la pile et absorbé dans l'eau ou dans une solution aqueuse.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative de la cinétique de refroidissement d'échantillons de nickel au cours de leur hypertrempe dans différents liquides*. Note de MM. **Roland Bigot** et **René Faivre**, présentée par M. Albert Portevin.

Depuis le travail fondamental de Portevin et de ses collaborateurs ([1]), ([2]) et les recherches effectuées à l'étranger par de nombreux auteurs ([3]) à ([8]), les phénomènes qui accompagnent la trempe courante des métaux sont parfaitement connus et interprétés. Il n'en est pas de même pour l'hypertrempe dont les possibilités d'étude expérimentale sont limitées par l'inertie des appareils d'enregistrement. Aussi avons-nous utilisé dans ce travail un oscillographe cathodique à tube électrostatique dont l'inertie est pratiquement nulle et dont les indications sont insensibles aux variations de résistance électrique des fils du couple thermoélectrique qui le commande : on peut utiliser sans aucun inconvénient des couples à fils très fins.

Grâce à l'emploi d'un amplificateur de tension continue à trois étages et d'un dispositif de balayage lent, nous avons enregistré des courbes de refroidissement dont le tracé précis et fidèle permet de construire les courbes de répartition des vitesses de refroidissement dans l'échelle des températures. Nous utilisons un dispositif de trempe ([1]) qui laisse l'échantillon immobile et substitue rapidement le bac de trempe au four. Les figures 1 à 4 représentent les courbes obtenues lors de la trempe d'un

---

([4]) R. Beaugé (C. E. A.), Communication personnelle.

([1]) Garvin et Portevin, *Comptes rendus*, 164, 1917, p. 783 et *J. Iron and Steel Inst.*, 99, 1919, p. 469.

([2]) Portevin, *Introduction à l'étude des traitements thermiques des produits métallurgiques*. Éditions de la Revue *Aciers spéciaux*, *Métaux et Alliages*, Paris, 1934.

([3]) Zavarine, *Metal Progress*, 27, 1935, p. 43.

([4]) Mawhinney, *Industrial Heating*, 7, 1940, p. 904.

([5]) Jones et Pumphrey, *J. Iron and Steel Inst.*, 156, 1947, p. 37.

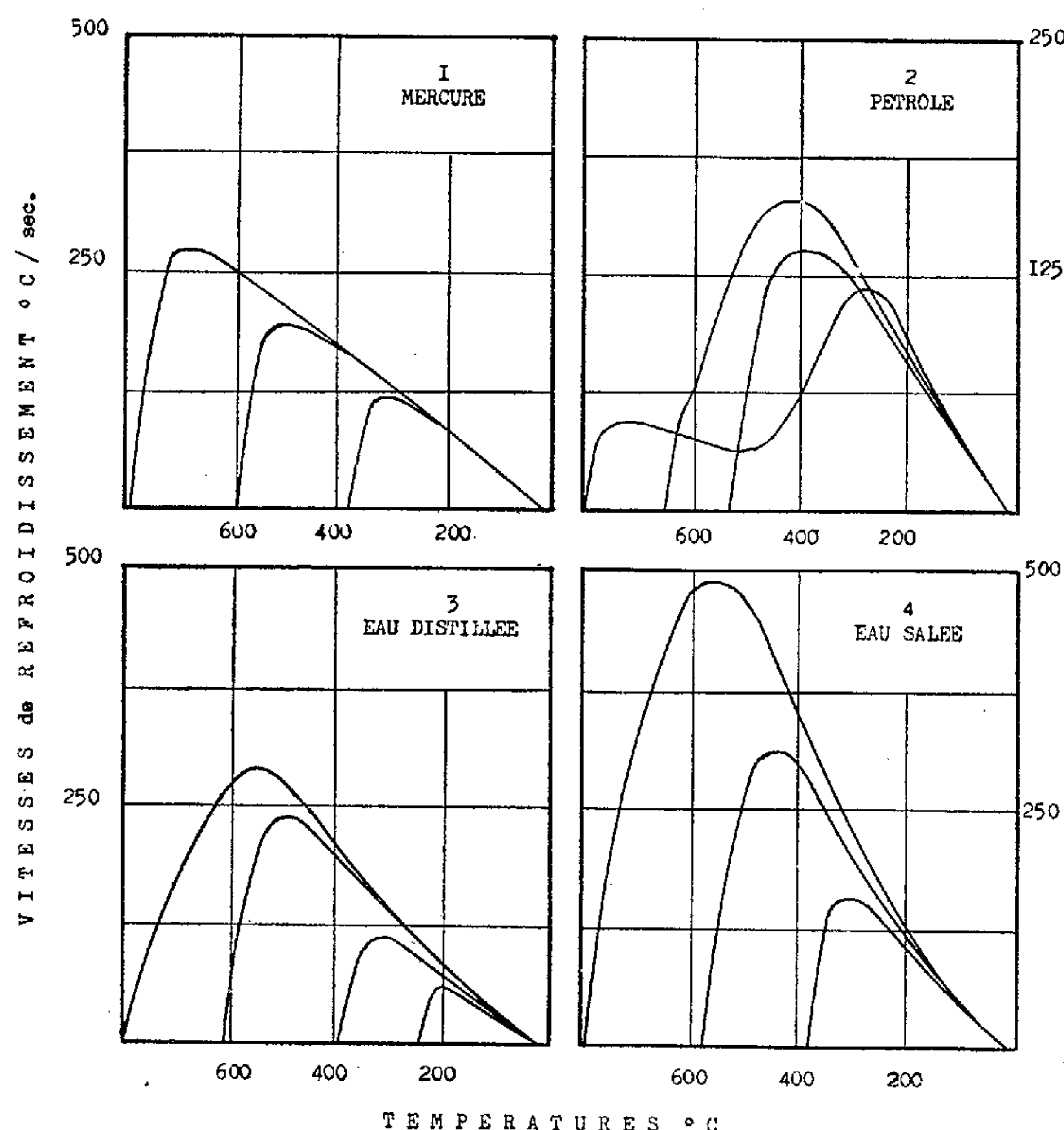
([6]) Gude, *Arkiv Metallkunde*, 3, 1949, p. 311.

([7]) Carney et Janulionis, *Trans. Amer. Soc. for Metals*, 43, 1951, p. 480.

([8]) Masayoshi Tagaya et Imao Tamura, *J. Jap. Inst. Metals*, 15, 1951 et 16, 1952.

cylindre de nickel de 50.10 mm².mm dans divers liquides et à partir de différentes températures.

Le mercure (*fig.* 1) et le pétrole (*fig.* 2) représentent deux types opposés de liquides de trempe : le mercure, comme d'ailleurs l'étain ou le plomb fondus, donne des courbes à un seul maximum dont la position s'élève régulièrement dans l'échelle des températures lorsque l'on élève la tempé-



rature initiale de trempe; ces courbes tendent rapidement vers une limite commune, ce qui indique que la vitesse de refroidissement à basse température est pratiquement indépendante de la température initiale; le pétrole, comme l'hexane, l'alcool méthylique, l'alcool butylique et le glycol est caractérisé par une courbe à deux maximums qui met en évidence un nouveau mécanisme de caléfaction dû à la décomposition de la vapeur aux températures élevées; le maximum de basse température s'élève d'abord, puis rétrograde lorsque l'on élève la température initiale de trempe. Cette rétrogradation semble s'amorcer sur les courbes de trempe dans l'eau et dans l'eau salée (*fig.* 3 et 4), ce qui indique un début de décomposition de la vapeur d'eau.

Quel que soit le liquide de trempe, les courbes de vitesses sont très dissymétriques par rapport à la verticale du maximum : leur pente est beaucoup plus grande, en valeur absolue, du côté des hautes températures.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Interprétation de la fragilité à 475° C des alliages fer-chrome.* Note (*) de M. **Émile Josso**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On propose une nouvelle interprétation de la fragilité à 475° C, basée sur l'existence d'une transformation ordre ⇌ désordre, favorisant éventuellement la précipitation et la mise en solution d'une seconde phase riche en chrome.

Deux sources de fragilité sont à redouter dans les alliages fer-chrome purs ou complexes à teneur en Cr supérieure à 15 %. La première est l'apparition du composé intermétallique FeCr (phase σ) consécutive à un maintien prolongé entre 600 et 800° C. La seconde résulte d'un séjour de longue durée entre 400 et 525° C, dont l'effet est maximum vers 475° C. Cette « fragilité à 475° C » disparaît par chauffage bref au-dessus de 600° C. Ses causes sont controversées : certains auteurs y voient une seconde manifestation de la phase σ; d'autres la relient à une précipitation de phosphures ([1]), de carbures ([2]), de nitrures ([2]) ou d'oxydes ([3]). Récemment, enfin, elle a été attribuée à la présence d'une seconde phase non magnétique à environ 80 % Cr ayant la structure cubique centrée avec un paramètre un peu supérieur à celui de la matrice ([4]).

J'ai entrepris de suivre dans les alliages ferritiques Fe-Cr et Fe-Cr-Al les manifestations de la fragilité à 475°C et du durcissement qui l'accompagne, par leurs répercussions sur les propriétés dilatométriques, magnétiques et électriques. Ce procédé est justifié par la figure 1, qui illustre, pour un alliage à 41,3 % Cr et 2,6 % Al, l'étroit parallélisme entre le degré de fragilité, traduit par les variations de dureté, et l'évolution du point de Curie ou de la résistivité. De cette étude découlent les conclusions suivantes, valables pour les teneurs en Cr de 19 à 62 % :

a. Le maintien à 475°C provoque une expansion ; la fragilité s'accompagne d'une diminution de la résistivité et d'un accroissement de l'induction à saturation à l'ambiante.

b. Elle produit simultanément un relèvement du point de Curie et un durcissement magnétique. La figure 2 traduit l'influence d'un maintien de 100 h à 475°C sur la transformatiou magnétique.

Les observations sous *a* sont en désaccord avec l'hypothèse d'une relation entre la fragilité à 475° C et la phase σ dont la formation se manifeste précisément par des phénomènes de sens opposé. De son côté l'hypothèse de la

---

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) G. Riedrich et F. Loib, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 15, 1941, p. 175-182.

([2]) W. Dannohl, W. Hessenbruch et E. Hengler, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 15, 1942, p. 319.

([3]) C. A. Zappfe, *Stahl und Eisen*, 71, 1951, p. 109-119.

([4]) R. M. Fisher, E. J. Dulliş et K. G. Carroll, *Trans. A.I.M.E.*, 197, 1953, p. 690-695.

précipitation d'impuretés ne rend pas compte des déplacements de point de Curie, car pour soustraire à la matrice les quantités de Cr correspondantes, il faudrait des teneurs en impuretés hors de proportions avec celles que l'on dose.

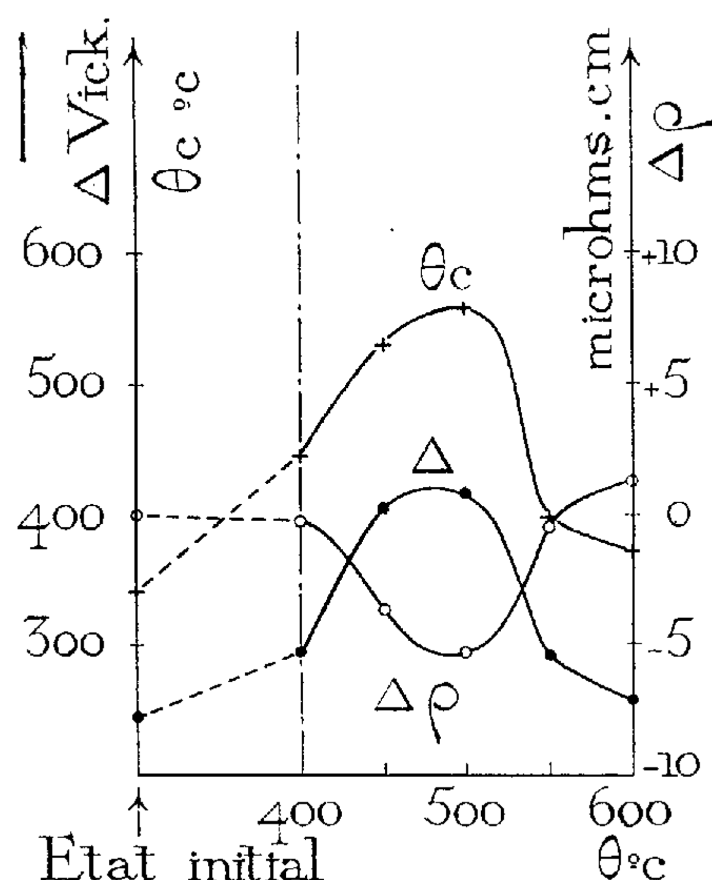


Fig. 1.

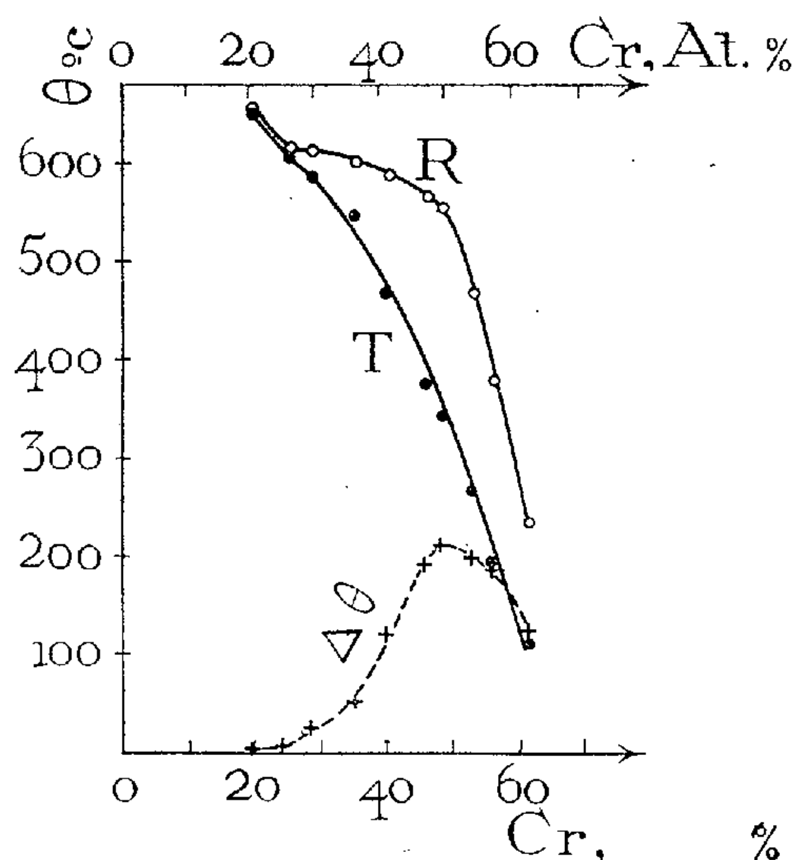


Fig. 2.

Fig. 1. — Alliage Fe-Cr-Al à 41,3 % Cr et 2,6 % Al. État initial : trempe dans l'huile à 800° C. Variation de la dureté Δ, de la résistivité Δρ et du point de Curie θ_c en fonction de la température de recuit (durée 100 h).

Fig. 2. — Points de Curie des alliages Fe-Cr; courbe T : après trempe dans l'huile à 900°C; courbe R : après trempe et maintien de 100 h à 475° C; courbe Δθ : relèvement du point de Curie par maintien de 100 h à 475° C.

Deux interprétations différentes restent compatibles avec les modifications de propriétés physiques observées : d'une part, l'hypothèse de la séparation d'une phase très riche en chrome, d'autre part, celle de l'établissement d'un état ordonné que j'ai suggérée antérieurement ([5]). Cette dernière, étayé par le fait que l'action du recuit à 475° C sur le point de Curie est maximum pour la composition équiatomique, se trouve confirmée par les récents travaux de P. Bastien et G. Pomey ([6]).

Toutefois, les enregistrements au thermomagnétomètre Chevenard indiquent qu'un chauffage d'une dizaine de minutes entre 600 et 650° restitue un état homogène à bas point de Curie. A cette température, une homogénéisation aussi soudaine s'explique mieux par la destruction de l'ordre, phénomène rapide, que par la dissolution d'une seconde phase dont la proportion dépasserait 30 % dans l'alliage à 50 % Cr. La transformation ordre ⇌ désordre

([5]) Discussion du Mémoire de J. Hochmann, *Revue de Métallurgie*, 48, 1951, p. 734-758.
([6]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1636.

serait donc responsable de l'apparition et de la disparition de la fragilité, soit directement comme dans le cas des alliages Au-Cu et Fe-Co, soit indirectement par une action stimulante sur la précipitation et la dissolution de la phase riche en chrome ou des impuretés.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Transport de charges entre métal et substrat dans l'hydrolyse d'un dipeptide.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La glycylglycine dipeptidase a comme ion actif Co^{++} qui ne donne que des complexes ioniques avec des substrats qui ne sont pas fortement donneurs. Cet ion étant très réducteur, on conçoit qu'avec un dipôle tel que la glycine faiblement donneur et par la présence du groupement $^{+}NH_3$ le substrat soit *accepteur* et non donneur comme le sont les substrats dans les oxydases. Contrairement à Melvin Calvin ([1]) qui pense que la chélation suffit à expliquer la catalyse enzymatique, nous essayons de démontrer ici que la réaction catalytique a pour générateur le potentiel d'oxydo-réduction du couple : $Co^{++} = Co^{+++} + e^-$.

Stabilité du complexe enzyme-substrat. Pour la réaction : $Me^{n+} + S = Me^{n+}S$ (Me=métal et S=substrat) on a la constante d'équilibre : $K = (Me^{n+}S)/(Me^{n+})(S)$, une relation ([2]) donne K en fonction du potentiel d'ionisation I en eV de l'ion central : $\mathrm{Log}_K = p(1-q)$ où q dépend du ou des groupes fonctionnels du substrat et p du nombre des groupes fonctionnels et de la polarisabilité de la molécule de substrat. Dans un complexe où la molécule de substrat est chélatée l'ion métal est lié à un groupe fonctionnel et un neutre ou à deux groupes fonctionnels de la molécule, c'est-à-dire pour un amino-acide $Me\begin{smallmatrix}\diagup {}^{+}NH_3 \\ \diagdown COO^-\end{smallmatrix}$. Dans un complexe ionique : COO^-Me. Pour la glycine : $p = 1,28$ et $q = 1,987$ le potentiel d'ionisation de Co^{++} est $17,4$ d'où pour un complexe chélaté $\log K = -3,16$. Dans le cas d'interactions coulombiennes on donne $p = 0,39$ et $q = 9,34$ d'ou $\mathrm{Log}K = 3,14$, montrant que la formation d'un complexe ionique cobalteux est beaucoup plus probable que celle du complexe chélaté. Par contre pour Co^{+++} dont $I = 34$ on trouve pour le premier type de liaison $\mathrm{Log}K = 12$ et pour le second $\log K = 7,5$. Ici c'est le complexe chélaté covalent qui a le plus de chances de se former. Par conséquent on a les liaisons COO^-Co^{++} ou $Co^{+++}\begin{smallmatrix}\diagup HN_2 \\ \diagdown COO^-\end{smallmatrix}$

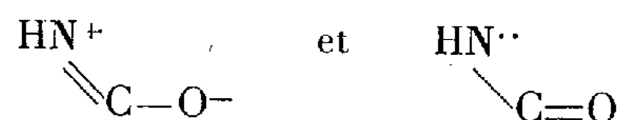
Approche du mécanisme de la catalyse enzymatique. — Dans le cas d'une liaison peptidique, en prenant comme exemple la glycylglycine dipeptidase.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

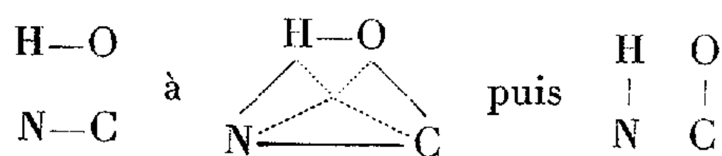
([1]) *A symposium on the mecanism of enzym action*, 1954 (Johns Hopkins press).

([2]) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 72.

Hydrolyse : la stabilité de la liaison peptidique est due à la résonance entre deux configurations



Dans la première configuration C—O^- peut former une liaison ionique avec Co^{++}, mais celui-ci ayant une grande tendance à former des liaisons avec N et ^+NH étant accepteur, il y aura transport d'un électron de l'ion central sur le substrat en même temps que se forme un complexe covalent cobaltique. Dans la seconde structure, la paire d'électrons sur N peut permettre une liaison avec Co^{++}, cependant O étant accepteur ν (Mulliken) recevra un électron de l'ion central très réducteur, rendant son activité au groupe carbonyl qui devient C=O^- avec C plus positif. L'ion central est alors à l'état Co^{+++} très oxydant qui peut décomposer H_2O en H_2 et O. Sur une même liaison hybride se trouvent deux groupes à courte distance et que l'on peut représenter suivant le schéma de Stearn $\begin{matrix} H_2\text{—}O \\ N\cdots\cdots C \end{matrix}$. L'énergie potentielle de ce système d'atomes est la somme des interactions coulombiennes et des énergies d'échange entre ces atomes. A partir des données spectroscopiques, il a été possible de calculer l'énergie correspondant à l'énergie d'activation permettant de passer de

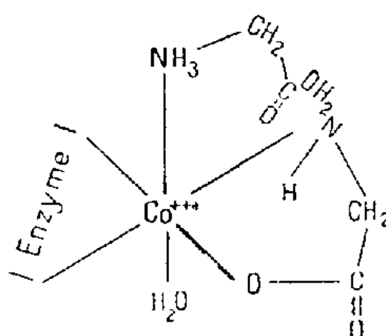


elle est de 32 Kcal.

Cette énergie peut être fournie par un donateur dont le potentiel d'oxydo-réduction doit alors compenser ces 32 kcal. Si ce potentiel d'oxydo-réduction est exprimé en volts nous aurons : $E_0 \times 23 = -32$ d'où $E_0 \geq (1,39)$ or $Co^{++} = Co^{+++} + e^-$ donne $E_0 = -1,84$. Du point de vue énergétique le cobalt peut être remplacé dans les dipeptidases, avec une action moindre cependant, par le manganèse : $Mn^{++} = Mn^{+++} + e^-$ correspondant à $E_0 = -1,55$. Par contre le cuivre, qui forme cependant des complexes chélates avec les aminoacides ne donne pas de réaction catalytique d'hydrolyse car Cu^{++} n'est pas donneur. D'autre part le fer ferreux lui est réducteur mais ne donne pas de réaction d'hydrolyse avec les aminoacides quand il est seul car $Fe^{++} = Fe^{+++} + e^-$ correspond à $E_0 = -0,771$.

Nombre de molécules de substrat dans le complexe. — Nous avons supposé théoriquement qu'il pouvait y avoir trois molécules de GG ou six molécules de GL autour de l'ion libre *in vitro*. Cependant selon la théorie acide-base de Brönsted si toutes les liaisons étaient ainsi occupées la réaction serait très ralentie. La réaction *in vitro* est d'ailleurs moins rapide qu'*in vivo*, de plus en présence de H_2O_{18} *in vitro* on retrouve [1] l'oxygène marqué dans l'amino-

acide, mais non *in vivo*. Ce qui laisse à penser que dans l'enzyme les liaisons libres sont initialement occupées par H_2O ou des groupements hydroxyls. On peut donc imaginer, qu'*in vivo*, l'ion central est lié au moins par deux liaisons à la protéine de l'enzyme, les quatre autres liaisons hybrides formant des liaisons électrostatiques avec H_2O ou OH qui peuvent être remplacées par une molécule de GG ou de GL suivant le schéma ci-dessous.



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude d'une méthode d'extraction des composés polyphénoliques de certaines ampélidées.* Note (*) de MM. **Jean Amiel**, **Pierre Dupuy** et **Maurice Nortz**, présentée par M. Paul Pascal.

La complexité du vin rend pénible la mise en œuvre des méthodes chromatographiques pour l'étude des colorants polyphénoliques. Une simple adaptation de la vieille méthode de défécation de ses matières colorantes rend possible la séparation avantageuse des composés à étudier. Les solutions obtenues sont d'une grande stabilité et la matière colorante n'y évolue pas comme dans le vin lui-même.

Les composés polyphénoliques du vin et notamment les pigments flavoniques et anthocyaniques existent en quantité trop réduite vis-à-vis des autres composants minéraux et organiques pour que l'on puisse songer à en faire une étude chromatographique sans avoir effectué une séparation préalable de ces produits.

La propriété que possèdent les flavones de donner des laques colorées avec des sels minéraux est connue et utilisée depuis longtemps. C'est parce que les anthocyanes possèdent aussi cette propriété que l'on effectue la défécation de la matière colorante des vins à l'aide de sous-acétate de plomb ou d'acétate mercurique afin de pouvoir procéder ensuite à un dosage des matières réductrices sur le liquide décoloré (1). Nous avons essayé de préparer cette laque de manière à pouvoir l'isoler puis la détruire commodément et obtenir ensuite une solution de colorants exempte de composés gênants. Nous procédons de la manière suivante :

500 ml de vin sont concentrés sous vide à une température inférieure à 40° C en atmosphère légèrement réductrice jusqu'à un volume de 150 ml,

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) J. H. Fabre, *Analyse des vins*, 2e édition, 1936, p. 132, La Typo-Litho, éditeur.

qui est étendu à 700 ml par addition d'alcool à 95°. On précipite ainsi une partie des sels du vin et des composés pectiques. Lorsque le mélange a été décanté et filtré, on l'amène à pH 9 par addition d'ammoniaque, ce qui est nécessaire pour obtenir la formation des laques. On ajoute alors une solution obtenue en dissolvant à chaud 45 g d'acétate neutre de plomb dans 100 ml d'alcool à 95° en maintenant une vigoureuse agitation. La formation de la laque se fait avec libération d'acide acétique aussi faut-il, au cours de l'addition de la solution d'acétate de plomb surveiller constamment le pH et rajouter ce qu'il faut d'ammoniaque pour maintenir celui-ci au voisinage de 9. On laisse décanter ensuite, la solution surnageante doit être incolore ou plus ou moins verdâtre si l'on s'est adressé au départ à un liquide contenant des restes de chlorophylle. Le précipité est séparé alors par centrifugation, le culot est dispersé dans de l'alcool puis centrifugé à nouveau pour enlever les dernières traces de la solution primitive. Le précipité est récupéré soigneusement et délayé avec de l'alcool de façon à obtenir une pâte semi-liquide. La laque à l'acétate de plomb sera ensuite détruite par addition goutte à goutte d'alcool chlorhydrique très concentré. On peut considérer que la laque est détruite lorsque le mélange donne à la touche une réaction très légèrement acide. Si la solution contenait des anthocyanes, le virage de ces derniers du bleu violacé ou du bleu verdâtre au rouge Bordeaux indique la fin de la destruction des laques. Si la solution ne contient que des flavones, la formation du précipité lourd et facile à décanter de chlorure de plomb donne déjà une indication utile, mais il est alors indispensable de suivre l'opération avec un papier indicateur pour pouvoir s'arrêter à un pH voisin de 6. De toute façon, il n'est pas avantageux d'employer un excès d'acide chlorhydrique qui peut conduire à l'hydrolyse des glucosides si l'on envisage la concentration des solutions obtenues ou même des cristallisations. A la fin de l'opération, il reste après filtration une solution alcoolique des colorants polyphénoliques, très légèrement acidulée, qui reste stable pendant longtemps en ce qui concerne les colorants rouges et donne toujours des chromatogrammes reproductibles. Quant à la solution des pigments flavoniques, son évolution est d'autant plus rapide qu'elle est plus acide; d'abord jaune, elle devient cognac, sans cependant que les taches caractéristiques des chromatogrammes qu'elle fournit présentent d'autre modification que le renforcement d'une tâche brune de nature indéterminée. Étant donné la nature du milieu, il est peu probable que l'on ait affaire à une oxydation; c'est plutôt une polymérisation du genre de celles qui conduisent aux phlobaphènes.

Quand nous avons opéré à partir des fruits ou des feuilles de la Vigne, nous avons incorporé 50 g de sable à 150 g de produit étudié à l'aide d'un mortier. La pâte obtenue est soigneusement dispersée dans 500 ml d'alcool

à l'aide d'un broyeur à couteaux. Après avoir laissé macérer 24 h, on filtre et l'on opère comme ci-dessus pour la solution alcoolique. Cette méthode nous a donné des résultats tout à fait comparables à ceux qu'avait obtenus pour les anthocyanes P. Ribereau-Gayon [2] qui opérait directement sur le vin. Ce qui montre que cette méthode laisse ces composés inaltérés. En outre, elle élimine en ultraviolet des fluorescences qui étaient imputables soit à la présence de sels minéraux, soit à l'action des composés aminés sur le papier, et elle permet enfin d'aborder le problème des flavones qui fera l'objet d'une prochaine Communication.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la non existence du sous-oxyde de plomb* Pb_2O.
Note de M. **Robert David**, présentée par M. Paul Lebeau.

Bien que le sous-oxyde de plomb ait fait l'objet de nombreux travaux, son existence est encore très contestée. Le composé auquel on attribue la formule Pb_2O résulte en général de la décomposition thermique sous vide de l'oxalate de plomb : c'est le mode de préparation que nous avons utilisé.

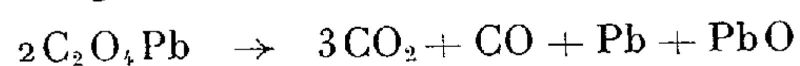
Après avoir vérifié par analyse cristalline (diagramme X de poudre) que le produit obtenu est bien un mélange de plomb et d'oxyde de plomb quadratique, ainsi qu'il a déjà été observé [1], [2], nous avons étudié la décomposition de l'oxalate de plomb en effectuant l'analyse pondérale du mélange et l'analyse des gaz dégagés.

Supposant que le sous-oxyde présumé était un composé très instable, nous nous sommes efforcés de réaliser des diagrammes X sur des échantillons préparés et maintenus sous vide au cours de la pose.

Ainsi, dans une série d'expériences, l'oxalate de plomb est chauffé dans un petit tube scellé sous vide en fin de décomposition; la préparation ainsi obtenue est soumise ensuite au rayonnement X. Dans une autre série d'expériences, l'oxalate de plomb est décomposé sous vide directement dans une chambre chauffante Unicam.

Tous nos diagrammes X correspondent exactement à la superposition des diagrammes du plomb et de l'oxyde de plomb quadratique.

Nous avons alors entrepris l'étude pondérale du produit. Celui-ci se présente sous forme d'une masse noire veloutée; examiné au microscope, il a un aspect spongieux et hétérogène. Selon la réaction de décomposition de l'oxalate de plomb généralement admise :



$$2C_2O_4Pb \rightarrow 3CO_2 + CO + Pb + PbO$$

---

[2] *C. R. Acad. Agric.*, 39, n° 17, 1953, p. 800.

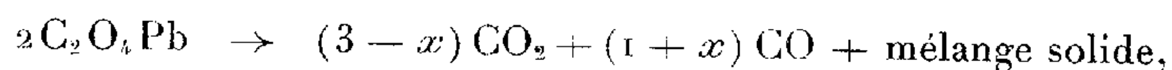
[1] Van Arkel, *Rec. Trav. Chim.*, 44, 1925, p. 652.

[2] Le Blanc et Eberius, *Z. Phys. Chem.*, A 160, 1932, p. 129.

pour 1 g d'oxalate, on devrait avoir 0,729 g de mélange équimoléculaire $Pb + PbO$. L'expérience nous a toujours donné des poids différents; de plus ces poids décroissent linéairement en fonction de la température de décomposition et deviennent même inférieurs à 0,729 (pour 1 g d'oxalate) lorsque la température est supérieure à 455°. Le dosage du plomb et de l'oxygène total — par réduction à l'hydrogène et pesée de l'eau formée — montre que ces différences doivent être attribuées à une variation de la teneur en oxygène du mélange.

Par ailleurs d'après la réaction précédente, l'analyse du mélange gazeux dégagé devrait donner la composition : CO_2, 75 %; CO, 25 %. Plusieurs auteurs, et en particulier Bircumshaw et Harris (3), ont obtenu des pourcentages en CO_2 plus faibles, jusqu'à 68 % pour une décomposition faite à 310°. Nous avons retrouvé des valeurs analogues et constaté de plus que la teneur en CO_2 du mélange gazeux varie en fonction de la température suivant la même loi linéaire que le poids de produit solide.

Pour rendre compte de ces résultats nous envisageons la réaction de décomposition suivante :



$$2C_2O_4Pb \rightarrow (3-x)\,CO_2 + (1+x)\,CO + \text{mélange solide},$$

x étant un facteur variant linéairement avec la température et qui prend les valeurs $x = 0{,}25$ à 300° et $x = 0$ à 455°. Quant au mélange solide, il peut être représenté par l'une ou l'autre des formules :

$$(a) \qquad Pb + PbO_{1+x},$$

$$(b) \qquad (1-x)\,Pb + (1+x)\,PbO.$$

Le choix entre ces deux représentations a été possible car nous sommes parvenus à séparer quantitativement les deux constituants du mélange; en effet une attaque par une solution acétique à 5 % pendant 10 mn dissout l'oxyde et laisse le plomb pratiquement inattaqué; d'après la pesée du plomb ainsi isolé, il résulte que la formule (b) représente bien la composition du mélange. L'analyse par les rayons X nous l'a d'ailleurs confirmé. En effet Katz (4) a montré que seule la forme pseudo-quadratique de PbO est susceptible de dissoudre de l'oxygène en phase unique jusqu'à la limite $PbO_{1,020}$, ce qui accentue l'écart à la symétrie quadratique. Or le diagramme X du produit de décomposition de l'oxalate de plomb, même après un recuit de plusieurs jours sous vide à la température de décomposition, correspond toujours à la superposition du diagramme de PbO *parfaitement* quadratique et du plomb.

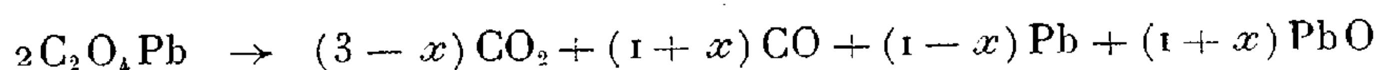
Nous proposons donc de représenter la décomposition de l'oxalate de

---

(3) *J. Chem. Soc.*, **142**, 1939, p. 1638.

(4) *Thèse*, Paris, 1949.

plomb par le schéma :



$$2 C_2O_4Pb \rightarrow (3-x) CO_2 + (1+x) CO + (1-x) Pb + (1+x) PbO$$

qui rend compte à la fois des analyses pondérales, des analyses de gaz et du dépouillement des diagrammes de rayons X.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés des sulfures d'uranium* S_5U_3 *et* S_3U_2. Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

Nous avons décrit récemment [1] la préparation d'un nouveau sulfure S_5U_3 et celle de S_3U_2. Dans la présente Note, nous ferons connaître quelques propriétés de ces composés.

La structure cristalline de S_5U_3 a pu être déterminée sur un monocristal obtenu à 1530° dans un milieu contenant un léger excès de soufre. On observe un réseau orthorhombique avec les paramètres $a = 7{,}41 \pm 0{,}02$ Å, $b = 8{,}06 \pm 0{,}02$, $c = 11{,}70 \pm 0{,}03$. Pour une maille contenant 4 molécules, la densité théorique est 8,31 et coïncide avec la valeur expérimentale qui est de $8{,}30 \pm 0{,}5$. Le type de structure de S_5U_3 n'a pas encore été signalé; il correspond au schéma publié par Stotzer et Zumbusch [2] comme spectre X de poudre d'un corps auquel ces derniers attribuaient la formule $US_{1,593}$, soit S_3U_2, et pour lequel ils n'ont pas poursuivi l'étude cristallographique.

Dans le cas du sulfure S_3U_2, un monocristal a été isolé dans un produit fondu à 1790° dans une nacelle en graphite avec un mélange un peu plus riche en soufre que la composition théorique et ensemencé avec des germes de S_3U_2. Il nous a permis d'observer la maille orthorhombique du type sulfure d'antimoine que Zachariansen [3] a décrit pour le composé S_3U_2 préparé par Eastman [4]. Toutefois, les paramètres sont un peu plus courts. L'on trouve $a = 10{,}34 \pm 0{,}02$ Å, $b = 10{,}58 \pm 0{,}02$, $c = 3{,}855 \pm 0{,}004$, soit une densité théorique de 9,01 au lieu de 8,81 admise par les précédents auteurs pour une maille contenant 4 molécules. La densité expérimentale est $8{,}94 \pm 0{,}07$ et se rapproche davantage de la nouvelle valeur calculée.

En 1940, Stotzer et ses collaborateurs [5] avaient signalé un sulfure $US_{1,057}$, soit US, avec une densité de 9,41 et un spectre X comparable à celui du sulfure S_3U_2.

Les susceptibilités magnétiques moléculaires ont été déterminées par M. Hoarau (Laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Paris)

(1) M. Picon et J. Flahaut, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 535.
(2) *Z. anorg. chem.*, **247**, 1941, p. 415.
(3) *Acta crystall.*, 2, 1949, p. 291.
(4) Eastman et coll., *J. Amer. chem. soc.*, **72**, 1950, p. 4019.
(5) Stotzer, Schneider et Biltz, *Z. anorg. Chem.*, **243**, 1940, p. 307.

qui a obtenu les résultats suivants; pour S_5U_3 : $\chi = 11.220 \times 10^{-6}$ C. G. S; avec S_3U_2 : $\chi = 5206 \times 10^{-6}$ C. G. S. En rapportant ces nombres à un seul atome de métal, l'on obtient pour S_5U_3 : 3740×10^{-6} et avec S_3U_2 : 2603×10^{-6}. Eastman a obtenu 2640×10^{-6} avec ce dernier corps.

Sous l'action de la chaleur, ces sulfures se dissocient lentement dans le vide au-dessus de 1530° en fournissant des mélanges contenant le sous-sulfure SU et même du carbure si la température dépasse 1750°. La fusion du produit s'observe avant 1800°.

En présence d'aluminium et au-dessus de 1325°, la désulfuration dépasse le terme S_3U_2. La quantité de sous-sulfure SU formé dépend de la température, de la durée de chauffe et aussi de l'action du graphite du récipient qui fournit du carbure d'aluminium très réducteur. Ainsi, à 1530°, avec un excès d'aluminium (o partie 3), dans une nacelle presque close, et en exagérant l'action du carbone par la présence de longues bandes de graphite dans la masse, l'on aboutit à une désulfuration partielle du sous-sulfure SU qui se trouve alors mélangé à une petite quantité de carbure. Dans l'un de nos essais, il ne restait plus que 8,8 % de soufre.

Les propriétés chimiques de S_5U_3 et S_3U_2 diffèrent peu de celles de S_2U. Les acides minéraux et les oxydants doux comme l'eau iodée puis l'eau oxygénée et le permanganate de potassium les attaquent, alors que les alcalis forts et le bichromate de potassium en solutions aqueuses sont sans action. Une différence importante apparaît dans l'action de l'acide acétique au demi qui ne les dissout pas, même à l'ébullition.

Maintenus à l'air pendant quelques mois, ils semblent inaltérés, mais ils se transforment lentement à 300° en oxyde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse totale des acides dihydrohydnocarpique, dihydrochaulmoogrique, et d'acides alicycliques analogues.* Note de MM. N. P. Buu-Hoï, Michel Sy et N. Dat Xuong, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction de réduction désulfurante des dérivés du thiophène au moyen du nickel de Raney est appliquée à la synthèse totale de deux acides cyclopentaniques : les acides dihydrohydnocarpique et dihydrochaulmoogrique, et d'un acide cyclohexanique : l'acide ω-cyclohexyl-*n*-undécylique, tous trois doués d'activité antilépreuse.

On sait que les acides dihydrohydnocarpique (VI) et dihydrochaulmoogrique (VII) sont les deux principaux constituants antilépreux des huiles de chaulmoogra hydrogénées. La synthèse totale du premier de ces acides a été réalisée par Bokil et Nargund [1], et celle du second acide, par Noller et

---

(1) *Chem. Zentralbl.*, 1, 1938, p. 4612.

Adams (²), puis par Buu-Hoï et Cagniant (³). Dans le cadre de recherches systématiques sur la préparation des acides supérieurs par réduction désulfurante de dérivés thiophéniques adéquats (⁴), nous avons utilisé avec succès cette réaction pour réaliser une nouvelle synthèse totale des acides dihydrohydnocarpique et dihydrochaulmoogrique. Un troisième acide antilépreux, décrit par Hiers et Adams (⁵), l'acide ω-cyclohexyl-*n*-undécylique (XIII), a également été synthétisé selon la présente méthode générale.

1. *Synthèse de l'acide dihydrohydnocarpique.* — Elle utilise, comme matière première, l'*acide β-cyclopentylpropionique* (I) ($É_{26}$ 158°; $n_D^{19°}$ 1,4669), produit de saponification alcaline du *β-cyclopentylpropionitrile* ($É_{40}$ 128°; $n_D^{21°}$ 1,4601), lui-même obtenu par cyanuration du *bromure de β-cyclopentylphényléthyle primaire* ($É_{19}$ 75-77°; $n_D^{20°}$ 1,4863). Le *chlorure de β-cyclopentylpropionyle* (huile jaune ambré, É 199-200°; $n_D^{21°}$ 1,4738), condensé avec le thiophène (en présence de Cl_4Sn et en solution sulfocarbonique), donne le *β-cyclopentylpropionyl-2 thiophène* (II), huile jaune pâle, $É_{16}$ 191-192°, $n_D^{21°}$ 1,5535 ($C_{12}H_{16}OS$, calculé %, C 69,2 et H 7,7; trouvé %, C 69,0 et H 7,8) dont la *semicarbazone* cristallise de l'éthanol en paillettes brillantes, incolores, F 148° ($C_{13}H_{19}ON_3S$, calculé %, N 15,8; trouvé %, N 15,5). La réduction de cette cétone par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit au *γ-cyclopentylpropyl-2 thiophène* (III), liquide incolore, fluide, $É_{16}$ 158°, $n_D^{20°}$ 1,5312 ($C_{12}H_{18}S$, calculé %, C 74,2 et H 9,3; trouvé %, C 74,1 et H 9,4). L'action de l'anhydride succinique sur ce corps (en présence de Cl_3Al et en milieu nitrobenzène) donne l'acide *β-(γ-cyclopentylpropyl-2 thénoyl-5) propionique* (IV), cristallisant de la ligroïne en aiguilles incolores F 105° ($C_{16}H_{22}O_3S$, calculé %, C 65,3 et H 7,5; trouvé %, C 65,1 et H 7,8); la réduction de cet acide par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit à l'*acide γ-(γ-cyclopentylpropyl-2 thiényl-5) butyrique* (VI), huile jaune pâle $É_{26}$ 258-260° ($C_{16}H_{24}O_2S$, calculé %, C 68,6 et H 8,6; trouvé %, C 68,3 et H 8,5), qui est désulfurée par le nickel de Raney en *acide dihydrohydnocarpique* (VIII) cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 64° (Noller et Adams indiquent F 63-63°5). Les diverses étapes de cette synthèse ont été réalisées avec de bons rendements.

2. *Synthèse de l'acide dihydrochaulmoogrique.* — La condensation du chlorure d'ω-carbéthoxyvaléroyle $ClCO-(CH_2)_4-CO_2C_2H_5$ avec le γ-cyclopentylpropyl-2 thiophène (III) (en présence de Cl_4S_n et en milieu CS_2) donne, après saponification alcaline du produit de la réaction, l'*acide δ-(γ-cyclopentylpropyl-2 thénoyl-5) valérique* (V), cristallisant de la ligroïne en prismes incolores F 65° ($C_{18}H_{26}O_3S$, calculé %, C 67,1 et H 8,1; trouvé %, C 67,0 et H 8,4). La réduction de cet acide par l'hydrate d'hydrazine et la potasse donne l'*acide ω-(γ-cyclopentylpropyl-2 thiényl-5) caproïque* (VII), huile jaune ambré $É_{35}$ 292-295° ($C_{18}H_{28}O_2S$, calculé %, C 70,1 et H 9,2; trouvé %, C 70,0 et H 9,3), que la désulfuration convertit en *acide dihydrochaulmoogrique* (IX), cristallisant de l'éther de pétrole en fines aiguilles incolores F 70° (Buu-Hoï et Cagniant indiquent F 69-70°).

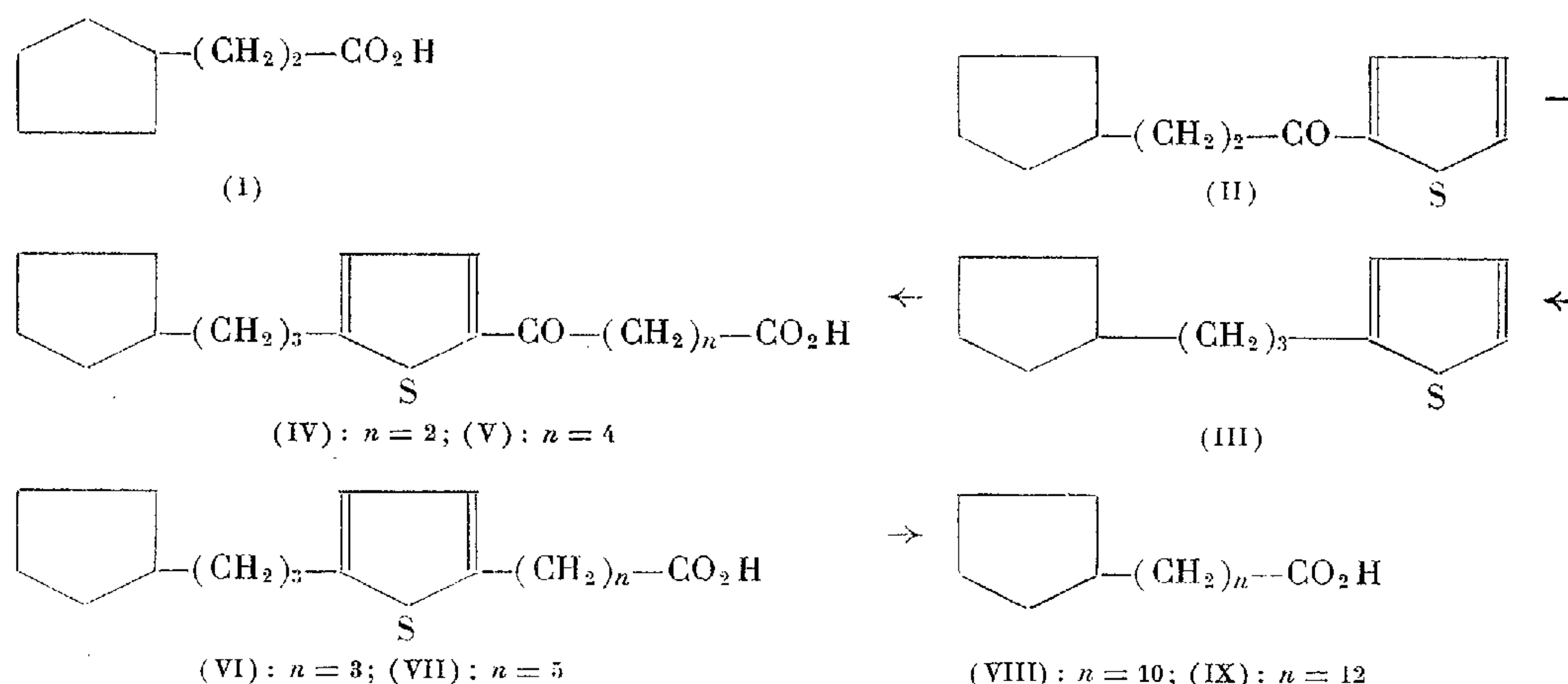
(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1080.

(³) *Bull. Soc. Chim.*, [5], 9, 1942, p. 107.

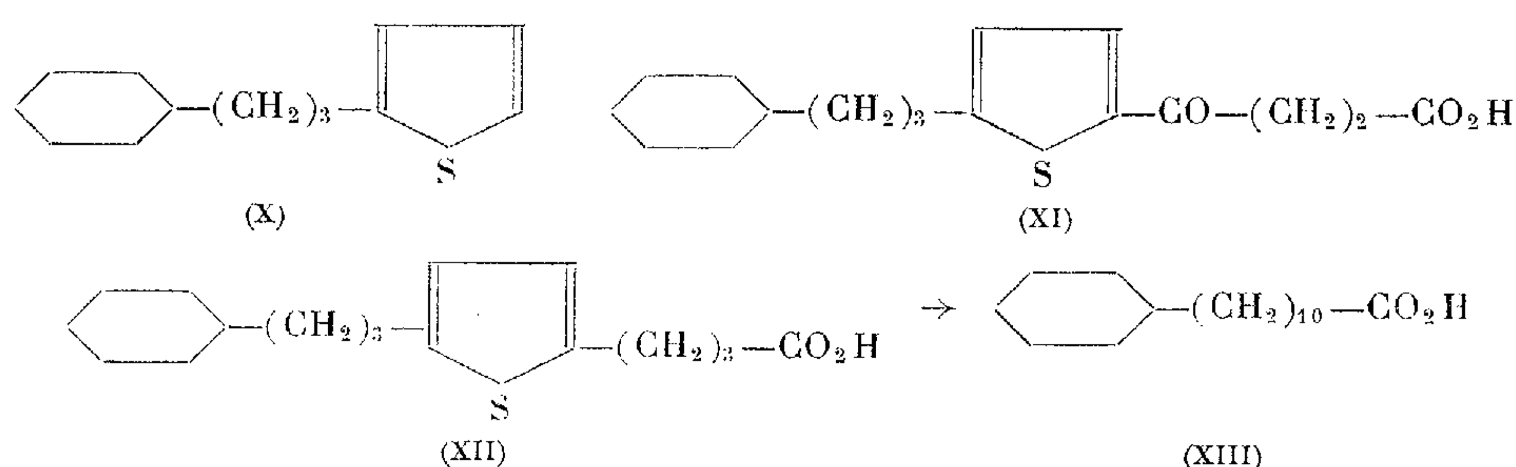
(⁴) *Cf.* Sy, Buu-Hoï et Xuong, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1975; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1224 et 1813; 240, 1955, p. 442; Badger, Rodda et Sasse (*J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4162) ont également étudié récemment ce problème.

(⁵) Hiers et Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1092 et 2392.

Les rendements de cette synthèse, moins bons que dans le cas précédent, sont encore très satisfaisants.



3. *Synthèse de l'acide ω-cyclohexyl-n-undécylique.* — La succinoylation du *γ-cyclohexylpropyl-2 thiophène* (X) (en présence de Cl_3Al et dans le nitrobenzène) donne l'*acide β-(γ-cyclohexylpropyl-2 thénoyl-5) propionique* (XI), cristallisant de la ligroïne en prismes incolores F 99° ($C_{17}H_{24}O_3S$, calculé %, C 66,2 et H 7,8; trouvé %, C 66,3 et H 8,0); la réduction de cet acide par l'hydrate d'hydrazine et la potasse conduit à l'*acide γ-(γ-cyclohexylpropyl-2-thiényl-5) butyrique* (XII), $É_{20}$ 259-260°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 36-37° ($C_{17}H_{26}O_2S$, calculé %, C 69,4 et H 8,8; trouvé %, C 69,6 et H 9,0); la désulfuration de ce corps fournit l'*acide ω-cyclohexyl-n-undécylique* (XIII), $É_{16}$ 238-240°, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles incolores F 58° (Hiers et Adams indiquent F 58-59°).



De nombreux autres acides cyclohexaniques ont pu être synthétisés de la même façon.

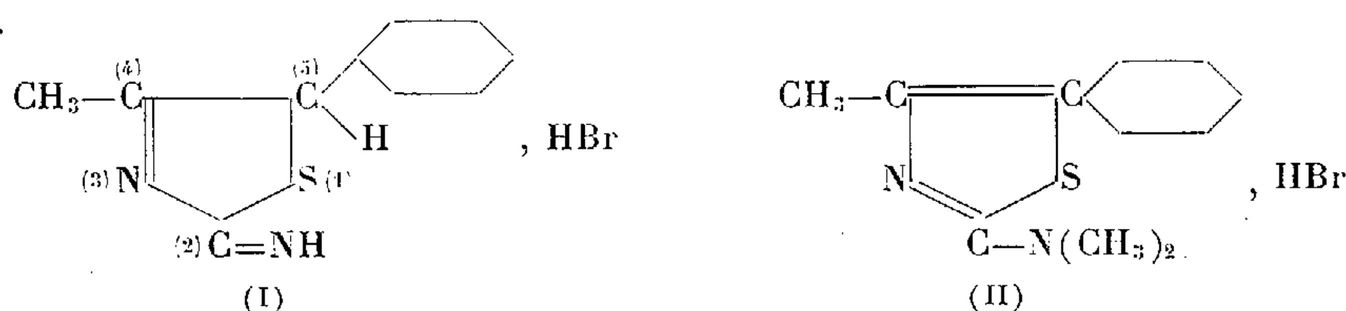
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés du noyau benzénique dans le diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol, et son produit de méthylation en position 3.* Note de Mlle **Yvonne Garreau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le radical amino-2 thiazolyl-5 active en para le noyau benzénique et rend positif le brome fixé en cette position. La méthylation de l'azote en position 3 désactive le noyau benzénique.

Une série de recherches effectuées précédemment a montré que la position 5 de l'amino-2 thiazol et de ses dérivés de substitution est fortement influencée par le groupe aminé fixé en 2, ainsi que par la méthylation de l'azote 3.

Je me propose de montrer que cette influence s'étend au noyau benzénique, lorsque celui-ci est fixé en position 5.

Afin d'éviter, au cours des réactions, une isomérisation en imino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazoline (I), qui amènerait en 5 un hydrogène substituable ([1]), j'ai utilisé dans mes expériences, le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol, ($C_{12}H_{14}N_2S$, HBr) (II) obtenu en traitant le phényl-1 bromo-1 propanone par la quantité équimoléculaire de N-diméthylthiourée.



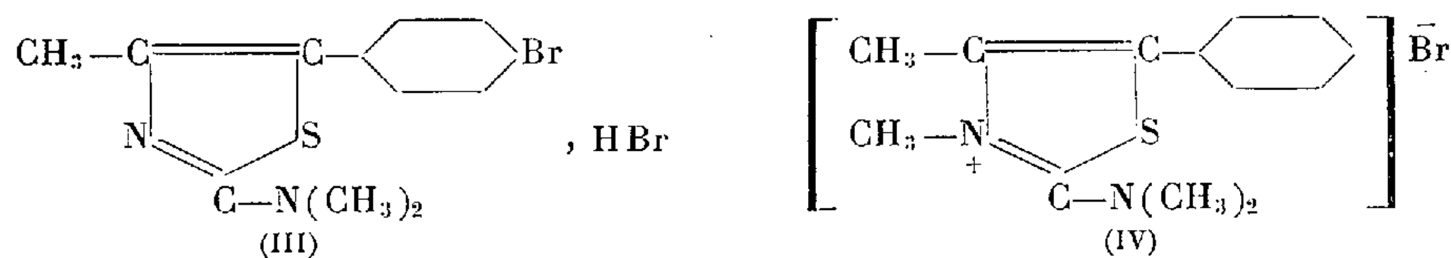
Le produit brut, précipité de sa solution alcoolique par l'éther, cristallise dans l'eau en prismes, F 122°, solubles dans l'eau et l'alcool éthylique, très solubles dans l'alcool méthylique, insolubles dans l'éther, l'acétone, l'éther de pétrole.

Si l'on ajoute rapidement la quantité calculée de brome à sa solution dans l'acide bromhydrique, une combinaison d'addition, ($C_{12}H_{14}N_2S$, HBr + 2Br) se dépose; même en opérant à chaud la réaction s'arrête là. De coloration orangée, cette combinaison d'addition est peu soluble; par chauffage à 60°, elle se décompose en redonnant le produit initial, le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol.

Par contre, le même réactif introduit lentement, donne un produit de substitution ($C_{12}H_{13}N_2SBr$, HBr), peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les alcools méthylique et éthylique.

Cette substitution n'a pu se produire que sur le noyau benzénique; elle a eu lieu en para, puisque l'oxydation par le permanganate de potassium, en milieu alcalin, a permis d'isoler l'acide *p*-bromobenzoïque, avec un faible rendement il est vrai.

C'est donc le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 *p*-bromophényl-5 thiazol, (III).



([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 822.

D'autre part, ce produit réagit sur l'iodure de potassium, en solution aqueuse, avec formation de deux atomes d'iode par molécule de produit.

Le bromhydrate de diméthylamino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol (II), traité par le nitrite de sodium et l'acide acétique dilué donne un dérivé nitrosé, ($C_{12}H_{13}ON_3S$), F 141°, aiguilles vertes, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone à froid, insolubles dans l'éther de pétrole.

Par analogie avec la bromation, il est probable que cette nitrosation a eu lieu en para, ce serait donc le diméthylamino-2 méthyl-4 *p*-nitrosophényl-5 thiazol.

Si maintenant on traite de façon analogue le bromure de diméthyl-amino-2 diméthyl-3.4 phényl-5 thiazolium $C_{13}H_{17}N_2SBr$ (IV), préparé à partir de la triméthyl NN′ thiourée et du phényl-1 bromo-1 propanone, lequel se présente en aiguilles solubles dans l'eau et l'alcool (recristallisation), l'acide nitreux ne réagit pas; le brome ne fournit pas de produit de substitution, mais seulement un produit d'addition, ($C_{13}H_{17}N_2SBr + 2Br$), détruit par l'amylène.

Ces résultats sont cohérents et montrent que l'amino-2 thiazolyl-5 fixé sur le noyau benzénique active comme un simple groupe amino la fonction para. La méthylation de l'azote en 3, qui devient quaternaire, a pour effet la désactivation du noyau benzénique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés diméthylaminés en α ou γ des esters β-cétoniques*. Note de M. **Jimmy Salama**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dérivé α-diméthylaminé de l'acétylacétate d'éthyle, les dérivés γ-diméthylaminés de l'α-méthyl et de l'α-diméthyl acétylacétate d'éthyle, se préparent à partir des composés halogénés correspondants. Par action de l'iodure de méthyle ils donnent des ammoniums quaternaires.

En vue d'obtenir des esters β-cétoniques aminés dont on connaissait jusqu'ici très peu d'exemples [1], j'ai recherché les produits formés par action de la diméthylamine en solution dans l'alcool, sur quelques dérivés halogénés : le méthyl-2 céto-3 bromo-4 butanoate d'éthyle (I), le diméthyl-2 céto-3 chloro-4 butanoate d'éthyle (II), et le chloro-2 céto-3 butanoate d'éthyle (III).

(I)	$BrCH_2-CO-CH(CH_3)-CO_2C_2H_5$,
(II)	$ClCH_2-CO-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$,
(III)	$CH_3-CO-CHCl-CO_2C_2H_5$,
(IV)	$(CH_3)_2N-CH_2-CO-CH(CH_3)CO_2C_2H_5$,
(V)	$(CH_3)_2N-CH_2-CO-C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$,
(VI)	$CH_3-CO-CHN(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$.

(1) J. Parrod et J. Salama, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 822.

Les réactions sont terminées en 24 h environ, à la température ordinaire. Le résidu de l'évaporation de l'alcool dans le vide est repris par l'acide chlorhydrique dilué.

Après agitation avec de l'éther qui entraîne les résines, la solution aqueuse est alcalinisée par le carbonate de sodium et épuisée de nouveau à l'éther. L'évaporation du solvant laisse des huiles que l'on distille.

Avec le méthyl-2 céto-3 bromo-4 butanoate d'éthyle, $É_3$ 83-84°, j'ai obtenu le méthyl-2 céto-3 diméthylamino-4 butanoate d'éthyle (IV), $C_9H_{17}O_3N$. C'est un liquide incolore $É_3$ 55-56°; n_D^{20} 1,4345; d_4^{20} 0,9898; R. M. 49,6 (calculé pour la forme cétonique, 49,36; pour la forme énolique, 50,41).

Le diméthyl-2 céto-3 chloro-4 butanoate d'éthyle $É_{12}$ 110° donne le diméthyl-2 céto-3 diméthylamino-4 butanoate d'éthyle (V) $C_{10}H_{19}O_3N$. C'est un liquide incolore $É_3$ 52-53°; n_D^{19} 1,4370; d_4^{20} 0,9904; R. M. 53,1 (calculé pour la forme cétonique, 53,59).

Lorsqu'on fait passer l'acide chlorhydrique sec dans sa solution éthérée, un chlorhydrate $C_{10}H_{20}O_3NCl$, précipite en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool F 114°.

A partir du chloro-2 céto-3 butanoate d'éthyle, j'ai isolé d'abord un produit de dégradation, le diméthylaminoacétate d'éthyle $É_{12}$ 52-53°, donnant à froid, avec l'iodure de méthyle, l'iodure de triméthylammonium acétate d'éthyle $C_7H_{16}O_2NI$, F 184°.

Le produit attendu, le diméthylamino-2 céto-3 butanoate d'éthyle (VI) $C_8H_{15}O_3N$ distille ensuite E_{12} 86°—87°, il se solidifie par refroidissement en lamelles purifiables par cristallisation, F 19°,5-20°; n_D^{19} 1,4425; d_4^{20} 1,002; R. M. 45,45 (calculé pour la forme cétonique, 44,74; pour la forme énolique, 45,79).

Tous ces dérivés aminés sont solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une réaction faiblement basique; ils sont très solubles dans les solvants organiques usuels. Traités par l'iodure de méthyle à froid, ils donnent respectivement l'iodure de triméthylammonium-4 céto-3 méthyl-2 butanoate d'éthyle $C_{10}H_{20}O_3NI$, F 104°, l'iodure de triméthylammonium-4 céto-3 diméthyl-2 butanoate d'éthyle F 125°, et l'iodure de triméthylammonium-2 céto-3 butanoate d'éthyle F 105.

Ces composés cristallisent en prismes très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Chauffé en milieu chlorhydrique, le premier composé perd de l'anhydride carbonique et donne l'iodure de triméthylammonium-1 butanone-2 $C_7H_{16}ONI$ F 185°.

Traité dans les mêmes conditions, l'iodure de triméthylammonium-2 céto-3 butanoate d'éthyle, ne subit aucune modification.

Les composés (IV) et (VI) en solution alcoolique, donnent avec le perchlorure de fer une coloration rouge violacé.

La comparaison du spectre d'absorption dans l'ultraviolet du diméthyl-amino-2 céto-3 butanoate d'éthyle, avec celui de son isomère le diméthyl-amino-4 céto-3 butanoate d'éthyle préparé précédemment ([1]), montre que le premier composé présente un maximum d'absorption à 265 mμ, déplacé vers les grandes longueurs d'ondes par rapport à celui de second (250 mμ).

Le coefficient d'extinction moléculaire $\log \varepsilon = 4,1$ est sensiblement supérieur à celui de l'isomère γ ($\log \varepsilon = 3,07$).

GÉOLOGIE. — *Présence de pechblende dans le Permo-Trias métamorphique des Alpes françaises.* Note (*) de M. **Charles Bizard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de la réunion extraordinaire de la Société Géologique de France (septembre 1954), j'ai pu déceler une forte radioactivité en plusieurs points des formations schisteuses et quartzitiques affleurant à l'Est de Champagney, dans la région de la Vanoise (Haute-Savoie).

Ces formations appartiennent à la zone Vanoise-Mont Pourri, que F. Ellenberger rapporte au Permo-Trias. Ce sont des quartzites, parfois séríciteux, souvent très chargés en *ankérite* (dolomie ferrifère). Ils sont fortement redressés et intensément plissottés. Les passées radioactives semblent propres à cet étage de quartzites : rien n'a été constaté, dans cet ordre d'idées, sur les schistes permiens gris-violets.

La radioactivité est liée à deux types de formations :

1° Dans les *schistes séríciteux*, à des joints, concordant avec la schistosité, et soulignés par une altération superficielle ferrugineuse noir-verdâtre caractéristique. On y distingue parfois de minces passées quartzeuses, avec petites plages de sulfures cuivreux (chalcopyrite et cuivre gris). Aucun minéral uranifère hypogène n'est visible à l'œil. Mais certains échantillons présentent des enduits verts d'un produit supergène actif. Les essais minéralogiques de MM. Chervet et Agrinier ont permis d'y reconnaître un sulfate hydraté double de cuivre et d'uranium (*johannite* probable).

2° Dans les *quartzites à ankérite*, à des masses importantes de roche, sans que l'on puisse limiter, sur le terrain, cette activité à des éléments tectoniques visibles. On n'observe aucun minerai, uranifère ou cuivreux.

L'étude microscopique en lumière réfléchie, effectuée par J. Geffroy et J. Lissilour, a montré que la radioactivité, dans les schistes séríciteux, est due à la présence de *pechblende* concrétionnée. MM. Perio et Tournarie ont confirmé la détermination par l'étude radiocristallographique.

En section polie et en lame mince, la pechblende se présente en minuscules sphérolithes (1/100 de millimètre et moins), souvent lobulés.

(*) Séance du 7 février 1955.

Ils sont groupés en couronnes sur de gros grains quartzeux détritiques. Le ciment quartzeux de la roche, à très petit grain, moule la pechblende. Il contient des cristaux automorphes de pyrite et d'ankérite, et des plages xénomorphes de chalcopyrite et de cuivre gris. La pechblende et les sulfures associés semblent donc liés à ce ciment, qui présente des caractères d'apport ou de remaniement. Mais la minéralisation est nettement concentrée suivant certains plans de schistosité préférentiels de la roche.

Aux rayons X, les parties uranifères montrent les raies caractéristiques de l'oxyde UO_2, avec un paramètre de $5,435 \pm 0,005$ Å. C'est la plus grande maille que l'on ait jusqu'à présent constatée sur les pechblendes françaises.

Le responsable de la radioactivité « globale » des quartzites à ankérite est plus difficile à identifier : au microscope, on observe de très minces traînées noires, discontinues, d'un minéral opaque, semblant lié à un lacis anastomosé de minces veinules quartzeuses, qui recoupent la roche dans tous les sens. L'examen chromatographique confirme la présence d'uranium, en coïncidence avec ce lacis. En lumière réfléchie, les éléments sont trop petits pour qu'une structure nette puisse être observée. Peut-être s'agit-il encore de pechblende, très divisée. On observe encore, dans les parties actives, d'abondantes petites plages de chalcopyrite.

La minéralisation uranifère de Champagney constitue, à notre connaissance, la première occurrence de pechblende dans les Alpes occidentales [1]. Il serait prématuré, dans l'état actuel des observations, de vouloir la rapporter à un type bien défini de gîte métallifère. Correspond-elle à une imprégnation par apport hydrothermal au sens strict ? S'agit-il d'un ancien niveau cupro-uranifère modifié par le métamorphisme alpin ? Nous rappellerons à ce sujet que de tels niveaux sont fréquents dans le Permo-Trias; l'uranium y existe le plus souvent sous forme hexavalente. Mais il s'associe fréquemment à des matériaux organiques, dont le caractère réducteur a pu conduire, dans certaines conditions de température et de pression, à la formation de pechblende.

Toujours est-il qu'il s'agit ici de la première occurrence française de pechblende dans une série post-hercynienne. Le développement des séries ankéritiques dans la Vanoise permet d'envisager une extension des zones

---

(1) La pechblende suisse du granite de Bergell, liée aux pegmatites, est probablement une *uraninite* macrocristalline. C. Herbinger et J. Geffroy ont, par ailleurs, observé de fortes activités sur des minerais des Chalanches (Isère) provenant d'anciennes collections. L'uranium y existe, mais sous forme de produits secondaires, dans les minerais oxydés à argent natif. Il semble d'ailleurs avoir été peu abondant aux Chalanches. Au cours d'une visite faite en 1952 avec J. Geffroy, nous n'avons décelé sur les anciennes haldes de cette mine aucune activité anormale.

reconnues. Nous espérons que bientôt des mesures isotopiques d'âge effectuées sur ce matériel apporteront une donnée supplémentaire pour l'interprétation géologique du métamorphisme alpin.

GÉOLOGIE. — *Le Quaternaire du Basutoland* (*Afrique du Sud*) (*Note préliminaire*). Note (*) de M. **Paul Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Essai de datation du Quaternaire, jusqu'ici presque inconnu du Basutoland (limons et terrasses fluviatiles) ; découverte de multiples industries lithiques.

Le Basutoland, grande réserve indigène de 35 000 km^2 environ, enclavé dans l'Union sud-africaine, est formé pour les trois quarts de son territoire, par les hauts plateaux des Monts Malutis, entaillés dans les basaltes stratifiés du Drakensberg. Ceux-ci couronnent la série continentale du Karroo (Carbonifère-Rhétien). La population est groupée dans une bande bordant les frontières du Nord-Ouest et du Sud-Ouest. Cette bande est un fertile piedmont subdivisé en gradins plus ou moins nets, correspondant aux bancs gréseux des niveaux inférieurs de l'étage du Stormberg (Molteno et Red Beds); il se développe au pied de la corniche majeure du Cave Sandstone (Stormberg sup.) surmontée par les basaltes.

1. *Le Quaternaire récent : les limons éoliens.* — Ce piedmont est en partie recouvert par un manteau de limons variés, probablement d'origine éolienne, pouvant atteindre 10 à 15 m entre les gradins des niveaux gréseux subhorizontaux. Une violente reprise d'érosion actuelle se traduit par le creusement rapide de profonds ravins ramifiés (sluits, dongas, mangopè) qui balafrent le piedmont; ils entaillent les limons jusqu'au « bed-rock » imperméable en fournissant ainsi d'excellentes coupes du manteau quaternaire.

L'étude de ce « bed-rock » révèle une topographie fossile, colmatée et ensevelie sous les limons : gradins mineurs, en escaliers, blocs éboulés des corniches de Cave Sandstone en recul, etc.). Ces détails de modelé sont secondaires. Dans l'ensemble, le substratum des limons est un talus régulier de roche vive : très probablement un *pédiment* au sens de King et de Birot. Sur ce pédiment fossile, une nappe aquifère percole constamment à la base des limons poreux. Elle explique en partie la formation des sluits. Le ruissellement en nappe sur la surface du piedmont (pédiment subactuel) s'est brusquement trouvé en rupture d'équilibre, par suite des multiples conséquences de l'explosion démographique du siècle dernier (excès de pacage, etc.) Le ruissellement tend dès lors à se concentrer, et les torrents ainsi formés s'empressent de rattraper le « bed-rock » imperméable. Les

(*) Séance du 7 février 1955.

têtes des sluits progressent vers l'amont, minées à leur base par l'écoulement de la nappe aquifère (sources perennes).

Or nos observations montrent que dans le passé, les sluits ont été plusieurs fois comblés et recreusés presque sur place, en fonction des variations climatiques majeures, constatation d'ailleurs déjà faite par l'abbé H. Breuil. Les alternances de climat se sont également inscrites dans la nature des sédiments (croûtes ferrugineuses ou « ferricretes », lits de graviers, etc., intercalés au sein des limons). Elles se retrouvent enregistrées par les épisodes de creusement ou de comblement des abris ou cavernes au pied des encorbellements des bancs gréseux.

Ainsi dans le district de Léribé, nous avons pu distinguer au moins 10 épisodes, pouvant fournir la base d'une chronologie depuis le Quaternaire moyen. Ces phases sont souvent datées par des industries lithiques [1] : *a.* La série débute sur une grande *surface d'érosion* correspondant à la dernière période pluviale majeure; *b.* Cette surface supporte de *vieux limons* remaniant à leur base quelques spécimens des industries de Fauresmith et contenant en abondance des outils d'industries encore inédites du " Middle Stone Age "; *c.* Succédant à une *phase pluviale mineure,* des *limons moyens* moins évolués fournissent les industries de Still Bay (rare), puis du Magosien (très abondante); *d.* Enfin viennent des *limons récents* à outillages dérivant de galets (Pebble Culture), inédits au Basutoland, associés à une faune d'Antilopidés, ainsi que du Wilton inférieur et supérieur. Ces derniers sont en relation avec la civilisation subfossile des Bushmen, récemment exterminés [2].

Remarque. — Le Magosien n'avait pas encore été signalé au Basutoland. Ses stations paraissent riches et nombreuses. Leur type peut être fourni : 1° par la belle station subaérienne du Plateau de Léribé; 2° par deux abris ornés voisins. A l'Abri Molapo, cette industrie est contenue dans l'horizon basal et recouvre un *signe serpentiforme* gravé au bas de la paroi. C'est la preuve que l'Art en Afrique australe a existé dès le Magosien.

2. *Les terrasses et le Quaternaire ancien.* — Les principales rivières qui descendent des Malutis sont bordées de grandioses terrasses alluviales. A Maphutseng (près Mohale's Hoek), les terrasses de la rivière de même nom sont riches en industries lithiques : Une *basse terrasse* (7 m au-dessus du lit actuel) contient des outils d'âge « Middle Stone » (?). La *moyenne terrasse* (15 m), à galets déjà assez pourris, fournit une abondante industrie levalloisienne associée au type Fauresmith. La *haute terrasse* (25 m) est riche en coups de poings et hachoirs évoquant l'Industrie de Stellenbosch

(1) Déterminations du Professeur Malan de l'Université du Witswatersrand.

(2) *Voir* V. Ellenberger, *La fin tragique des Bushmen*, Amiot-Dumont, Paris, 1953.

(dite « Chelles-Acheul »). Enfin une *très haute terrasse* (40 m) à galets presque tous décomposés, contient les restes d'une industrie très archaïque.

Ces terrasses alluviales ne sont que les dernières en date et les plus basses parmi le remarquable système de gradins échelonnés qui entaillent les contreforts des Malutis.

Dans le Nord du pays, la Hlotse possède également de belles terrasses alluviales. La terrasse de 25-30 m nous a fourni des éclats anciens peut-être de Stellenbosch. Liée probablement à un épisode de crise climatique, elle est exclusivement formée de menus fragments de laves scoriacées noires issus des lointains Malutis, sans galets ni apports sableux ou argileux en provenance du cours moyen ou inférieur. La très haute et vaste terrasse (plaine) de 40-60 m porte de gros galets témoins de lave amygdaloïde.

Conclusions. — Presque rien, à notre connaissance, n'avait encore été publié sur le Quaternaire du Basutoland. Les données qui précèdent laissent espérer des recherches fructueuses, dans un pays lié à la France par tant de liens spirituels et intellectuels.

GÉOLOGIE. — *Alluvions anciennes et séries lœssiques des environs de Griesheim (Bas-Rhin).* Note de M. **Nicolas Théobald**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des sablières de la région de Griesheim montre la superposition de dépôts successifs d'alluvions avec intercalation et couverture de lœss se répartissant en plusieurs séries dont les trois dernières se sont formées durant des périodes de climat froid.

A l'Ouest et au Sud de Griesheim (Bas-Rhin) sont exploitées trois sablières situées sur la rive Nord du Rosenmeerbach (sablière Helmbacher), au Nord de la route de Bischoffsheim à Krautergersheim (sablière Meyer) et en bordure Sud de la même route (sablière Koestel). Leurs toits se trouvent aux altitudes de respectivement 187, 180 et 179 m.

Les lœss de couverture des trois sablières sont identiques. Ce sont des lœss récents et des lœss moyens. Ces derniers sont lehmifiés en surface, en partie remaniés par solifluxion à la base. L'outillage et la faune les font attribuer au stade de retrait (lœss récents) et au maximum de la dernière glaciation (Wurm) (lœss moyens).

Une masse supérieure de sables, épaisse de 6 à 7 m, est exploitée dans les trois sablières. Le matériel, d'origine vosgienne, en bon état de conservation, montre très rarement des galets de granite altéré. A 1 m de la surface environ existe un niveau de limons sableux de teintes bariolées et cryoturbés. Ce niveau dont l'épaisseur oscille entre 0,6 et 1 m se retrouve avec des caractères identiques dans les trois sablières. La présence de ces phénomènes périglaciaires très nets tend à attribuer le dépôt de ces sables

supérieurs à une période de climat froid qui en raison de la discontinuité avec la couverture de lœss doit être attribuée à une époque antérieure au Wurm. L'altération peu avancée du matériau peut le faire considérer comme datant de l'avant-dernière phase glaciaire.

Dans la sablière Meyer, la masse des sables supérieurs repose sur un complexe de 3 à 4 m de lœss anciens avec faune de Gastropodes durcis en surface et de limons avec traces de cryoturbation passant vers le bas à des sables limoneux présentant les mêmes traces d'actions périglaciaires et à des sables et graviers formant la partie inférieure de la carrière. Cette masse inférieure, d'origine vosgienne elle aussi, renferme des matériaux altérés en proportion plus grande que ne les renferme la masse supérieure. Le durcissement des lœss intercalés entre la masse inférieure et la masse supérieure de sables a dû avoir lieu durant une période plus chaude de caractère interstadiaire sinon interglaciaire; il faut donc attribuer la masse inférieure et les lœss anciens à une période froide antérieure. Les lœss anciens paraissant liés à la masse inférieure de sables, on peut réunir tout le complexe en plaçant le dépôt des lœss anciens au maximum de l'avant-dernière à l'antépénultième période de climat froid. Il faut observer toutefois qu'une partie de ces sables pourrait être antérieure au maximum du froid.

Dans la sablière Helmbacher, placée plus près du bord des Vosges, les limons lœssiques anciens sont moins typiques; le complexe lœssique ancien est essentiellement représenté par des sables limoneux et des limons avec traces de phénomènes périglaciaires, épais de 4 à 5 m, s'intercalant entre la masse supérieure et la masse inférieure de sables.

Cette dernière sablière, plus profonde que les deux autres, montre enfin, à la base, sous la masse inférieure de sables, 1,5 à 2 m de graviers et sables en état d'altération très avancée. Les matériaux, très grossiers, tranchent nettement sur la masse inférieure de sables et il convient de leur attribuer un âge plus ancien encore.

Conclusions. — 1. Il est mis en évidence la superposition suivante, du haut en bas, par ordre d'ancienneté :

f. une série de lœss récents devant être attribuée à la phase de retrait de la dernière période froide;

e. une série de lœss moyens datant du maximum de la dernière période froide;

d. une masse supérieure de sables déposés durant l'avant-dernière période froide;

c. une série de lœss anciens, durcis durant une période de climat chaud antérieure, déposés durant une période froide (antépénultième), liés à

b. une masse inférieure de sables dont le dépôt s'est terminé, au début de cette antépénultième période froide;

a. des graviers et sables anciens datant d'une époque antérieure dans lesquels il n'a pas été décelé jusqu'ici de traces de phénomènes périglaciaires.

2. Les trois sablières envisagées sont situées à l'Est de la faille rhénane. La superposition de dépôts de plus en plus récents prouve la réalité de l'affaissement progressif de cette partie du fossé rhénan durant la période quaternaire.

GÉOLOGIE. — *Sur la séismicité de l'Afrique du Nord.* Note (*) de M. **Henri Termier** et M[me] **Geneviève Termier**, transmise par M. Louis Royer.

S'opposant au reste du Continent Africain stable (exception faite des fossés d'effondrement de l'Afrique orientale entre le delta du Zambèze et la Mer Rouge par une assez forte séismicité, l'Afrique septentrionale est soumise à deux tendances structurales. D'une part, elle a été le lieu de mouvements orogéniques qui ne sont probablement pas encore éteints, d'autre part, elle appartient au domaine méditerranéen, en voie d'effondrement depuis la fin de l'ère Tertiaire.

Point n'est besoin de prodiguer les arguments : la répartition des isobathes dépassant — 2000 m en mer Tyrrhénienne et au pied de la côte algérienne; la présence de flexures parallèles au rivage et en arrière de lui comme celle du Sud Tunisien, ou étagées de part et d'autre du littoral comme en Cyrénaïque; enfin, la probabilité paléo-géographique de l'existence de terres aujourd'hui disparues, militent fortement en faveur de tels effondrements.

La découverte récente de séismes à foyers profonds dans l'aire méditerranéenne nous semble fournir un nouveau témoignage en faveur de cette interprétation. Jusqu'à présent, les séismes à foyers profonds ont été observés en bordure du Pacifique. Si l'on reporte leurs épicentres sur les contours structuraux des régions affectées, on s'aperçoit que, d'une façon générale, ils se placent dans les avant-pays, c'est-à-dire en retrait par rapport aux zones proprement orogéniques. Les géophysiciens (Gutenberg et Richter, Coulomb, Bénioff) ont relié cette disposition à celle des séismes de foyers intermédiaires et superficiels par une courbe qui schématise une faille inverse, marginale par rapport aux continents. Nous ajouterons que la projection verticale des hypocentres profonds tombe sur des structures anciennes qui ont été déprimées ou effondrées : en Amérique du Sud, le fossé Sub-Andin, en Extrême-Orient, la mer du Japon. Les séismes à foyers profonds ou intermédiaires de l'aire méditerranéenne ont leur projection à Chypre, dans le coude des Carpathes, aux îles Lipari et dans

(*) Séance du 24 janvier 1955.

la zone Bétique (ce dernier, du 29 mars 1954, a eu son hypocentre à 650 km de profondeur) : ils corroborent donc le caractère d'effondrement de la Méditerranée. Mais en même temps, il paraît difficile d'admettre que cette mer puisse jouer, par rapport aux zones orogéniques qui la bordent, le rôle d'un océan libre. Les « chaînes liminaires » de ces zones ne sont donc pas analogues à celles de la ceinture circumpacifique.

Sur le territoire nord-africain proprement dit, la séismicité se répartit d'une façon très caractéristique. Les régions indurées et stabilisées à l'Antécambrien (Anti-Atlas marocain) ou à la fin de l'ère Primaire lors de l'orogénèse Moghrabine (Hauts-Plateaux du Maroc Oriental, Méséta oranaise, Hauts-Plateaux d'Algérie et de Tunisie) sont aséismiques (J. Debrach). On peut en dire autant pour les massifs cristallins paléozoïques qui se présentent comme des îlots stables (géanticlinaux) au sein des chaînes Kabyles (Grande Kabylie, Kabylie de Collo, Edough-Cap de fer). Deux zones anciennes, la Méséta marocaine (Maroc Central) et l'Atlas Saharien, qui ont subi le contre-coup de l'orogénèse tertiaire, sont pénéséismiques, rappelant la séismicité atténuée de la Pampa Argentine (P. Pasotti), par exemple.

Ce sont les chaînes édifiées au cours de l'orogénèse Riffo-Kabyle qui sont aujourd'hui soumises aux séismes les plus nombreux et les plus violents. Il s'agit non seulement du Rif et du Tell Algérien, qui constituent la chaîne la plus vivante, mais aussi du Haut et du Moyen-Atlas marocains, chaînes intracontinentales constituées entre les blocs consolidés de la Méséta Marocaine, des Hauts Plateaux du Maroc Oriental et du bord de l'Afrique Saharienne. Comme pour beaucoup de séismes destructeurs, leurs foyers sont souvent superficiels; d'après J. P. Rothé, ceux des séismes dits « d'Orléansville » se placeraient vers 7 ou 8 km. L'énergie libérée affecte en grande partie des terrains de couverture encore peu consolidés.

Certaines caractéristiques de ces zones pléistoséismiques entrent dans le cadre général des régions instables. Tout d'abord, la jonction du Moyen-Atlas avec le Haut-Atlas, entre Kasbah-Tadla et Midelt est marquée par une forte séismicité, comme la région du Timok à la jonction des Carpathes et des Balkans (Mihailovic). En second lieu, l'une des aires les plus séismiques d'Algérie jalonne une ligne El-Affroun-Blida-Alger, accompagnant la zone d'affaissements récents de la Mitidja. Des fossés marqués de la même manière par une forte séismicité se rencontrent en bien des points du monde : citons encore, dans l'aire Méditerranéenne, la Chalcidique dont les ébranlements menacent dangereusement Salonique (Mihailovic).

En conclusion, la séismicité de l'Afrique du Nord paraît offrir une gamme remarquable en relation directe avec la structure et l'histoire géologique de ce territoire : auprès de zones stables formant des plateaux aséismiques ou des chaînons pénéséismiques, les plissements récents, géosynclinaux

ou continentaux sont encore fortement séismiques, en particulier suivant les zones de faiblesse constituées par l'articulation entre deux chaînes, ou par les aires affaissées. La Méditerranée, de configuration récente, offre des caractères séismiques qui l'apparentent à une mer intérieure du type de la mer Japonaise ou à un bassin composite formé par un ensemble de fossés d'effondrement.

PÉTROGRAPHIE. — *Un nouveau type de diagramme pour la représentation des caractères chimiques des associations régionales de laves.* Note de M. **Jean Jung**, présentée par M. Charles Jacob.

La construction suivante, dérivée de celle de M. A. Peackok [1], permet de représenter, d'une façon plus explicite et plus simple que cette dernière, les caractères chimiques des associations régionales de laves.

Sur deux axes de coordonnées, on porte, en abscisses, les teneurs des roches en SiO_2% et, en ordonnées, les valeurs correspondantes du rapport :

$$R = \frac{CaO}{CaO + Na_2O + K_2O} \times 100.$$

Ainsi, toute roche peut être représentée par un point, et toute association de roches, par une figure renfermant un groupe de points.

Lorsque l'on dispose d'un assez grand nombre d'analyses se rapportant à des associations régionales variées, on constate que, pour chacune de ces associations, la figure que l'on fait ainsi apparaître est un alignement de taches, à peu près rectiligne, dont l'orientation est, dans tous les cas, à peu près la même. En raison de ce parallélisme, la position de cet alignement peut être commodément définie par la valeur de $SiO_2 = i$, correspondant au lieu de son intersection avec la droite $R = 50$.

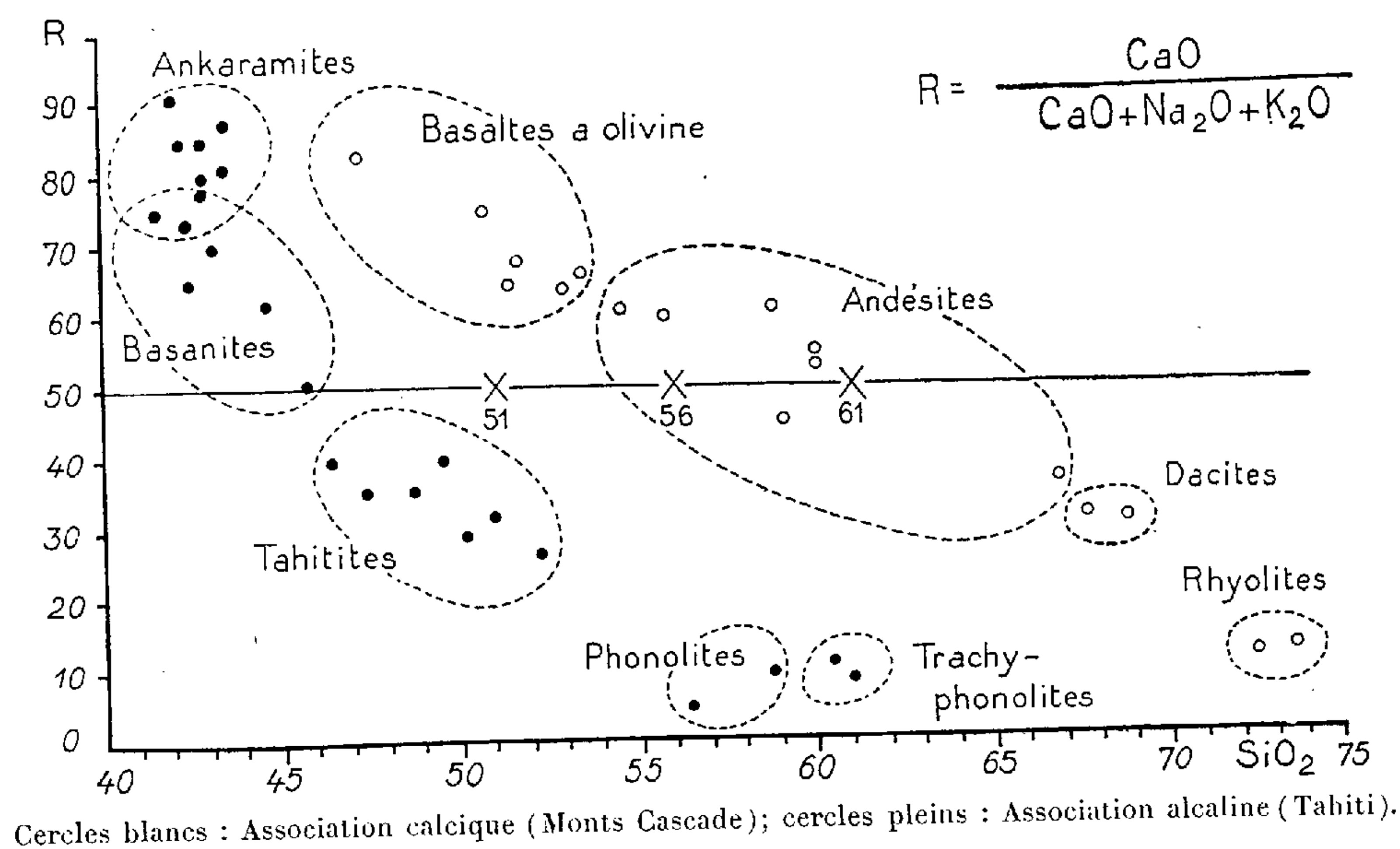
Il est facile de voir que cette valeur i est identique à celle de l'indice de calco-alcalinité (*alkali-lime index*) de Peackok. On sait que cet auteur a classé les associations pétrographiques régionales en quatre groupes : les associations alcalines (i plus petit que 51); alcali-calciques (i compris entre 51 et 56); calco-alcalines (i compris entre 56 et 61); calciques (i plus grand que 61). Ce classement des associations régionales en fonction de l'indice de calco-alcalinité apparaît à première vue sur notre diagramme.

Ce dernier montre également que les groupes de points correspondant aux différentes associations présentent d'intéressantes irrégularités de forme. Ces particularités fournissent une base objective pour la discussion

(1) *J. Geol.*, 39, 1931, p. 54.

des problèmes d'ordre pétrogénétique (assimilation, différenciation) dans chaque cas considéré individuellement.

A titre d'exemple, la figure 1 reproduit les diagrammes de deux associations de type extrême : celle des Monts Cascade (Oregon), légèrement calcique, et celle de Tahiti (Pacifique central), fortement alcaline. Le premier de ces diagrammes a été établi en utilisant 17 analyses publiées par



Cercles blancs : Association calcique (Monts Cascade); cercles pleins : Association alcaline (Tahiti).

Anderson, Thayer et Williams, et le second 23 analyses réunies par Lacroix. On voit que ces diagrammes diffèrent non seulement par leur classique indice de calco-alcalinité, mais aussi par leur forme, indiquant des régimes de différenciation et d'assimilation ayant leurs caractères propres.

La plupart des associations volcaniques régionales du Globe ont des diagrammes intermédiaires, tant par leur indice que par leur forme, entre celui du type des Monts Cascade et celui du type de Tahiti. Tel est, notamment, le cas des associations de la France centrale. Nous montrerons dans une publication plus étendue quelles sont les conclusions que l'on peut tirer de la discussion des diagrammes de l'Auvergne et du Velay.

Il convient d'ajouter, enfin, que, comme la chaux et les alcalis peuvent être dosés, très rapidement à l'aide du spectrophotomètre à flamme, nos diagrammes peuvent être établis, même lorsque l'on ne dispose pas d'analyses complètes, à l'aide d'un très grand nombre de points.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur l'utilisation des solutions sursaturées pour la détection et le comptage des noyaux d'iodure d'argent.* Note de M. **Robert Montmory**, présentée par M. Charles Maurain.

Une solution sursaturée d'iodure d'argent dans le triéthylèneglycol est utilisée pour l'identification de particules d'iodure d'argent. Cette méthode n'est pas spécifique de l'iodure d'argent, mais peut servir à détecter des noyaux ayant une structure cristalline similaire.

H. Dessens ([1]) et B. Vonnegut ([2]) ont préconisé sous des formes différentes l'emploi des solutions sursaturées pour la détection, le comptage et l'identification de très petites particules cristallines.

J'ai repris dans une série d'expériences effectuées à l'Observatoire du Puy de Dôme, l'idée de B. Vonnegut en l'appliquant à la détection de particules d'Ag I.

Des solutions sursaturées d'iodure d'argent sont préparées en utilisant comme liquide volatil l'acétone et le triéthylèneglycol (triglycol) comme substance non volatile.

H. Dessens n'avait pu éliminer une objection majeure qui ne semblait pas avoir retenu l'attention de B. Vonnegut ([3]) : la nucléation spontanée des gouttelettes de solution sursaturée. Or lorsque l'on utilise des films minces de solution déposés sur des lames porte-objet de microscope, celle-ci n'intervient pas. En effet on peut entreposer des films en atmosphère sèche, pendant plus de six mois, à l'abri de tout germe extérieur sans qu'aucune nucléation n'apparaisse.

La technique opératoire et les résultats sont les suivants :

a. On dépose un film mince (1 cm^2) de solution sur une lame porte-objet très soigneusement nettoyée et l'on examine celle-ci au microscope. Un dispositif permet de projeter sur la préparation des particules isolées ou un aérosol de la substance à étudier. Un ensemble de microphotographie permet de photographier toutes les phases de l'expérience.

b. Si l'on dépose, après évaporation de l'acétone, une particule sur la solution, celle-ci fonctionne comme germe et amorce la cristallisation qui se développe lentement. Après 8 à 12 mn le film est recouvert de trichites.

Un aérosol projeté à l'aide d'une seringue donne naissance à une multitude de centres de nucléation. Il est impossible de distinguer tous les noyaux. Il se produit un « gel » de la masse qui de transparente devient blanchâtre. Si l'on dilue l'aérosol, on peut recueillir un nombre restreint de noyaux, à partir desquels les trichites se développent.

([1]) *Ann. Geophys.*, 4, 1946, p. 343-346.

([2]) *Science U. S. A.*, **116**, n° 3012, 1952, p. 300-301.

([3]) Voir *Bulletin Obs. Puy de Dôme*, 1953, 2e série, n° 3, p. 77.

c. Les poussières (certaines poussières atmosphériques, fragments de charbon de bois, fibres, etc.) ne semblent pas agir sur la solution. Il est parfois difficile d'affirmer qu'une poussière est sans action, surtout lorsqu'il est apparu sur les films des centres de nucléation dus à Ag I, mais dans cette hypothèse, il est certain que leur temps d'action est nettement supérieur (20 à 30 mn) à celui d'Ag I.

Des substances ayant une structure cristalline similaire à celle d'Ag I (système hexagonal, paramètres réticulaires voisins) par exemple NH_4F, CdS, CdI_2, PbI_2, CaI_2, Mg_3Sb_2 ([4]), déposées sur le film, soit sous forme de particules, soit par projection de fumées agissent comme centres de cristallisation. Certaines d'entre elles peuvent se dissoudre dans le triglycol, mais cette dissolution étant lente, elles subsistent assez longtemps à la surface du film pour amorcer la cristallisation. Leur temps d'action est semblable à celui d'Ag I.

Des microcristaux de NaCl, NaI, PbS, MnS, etc. ne semblent pas provoquer la nucléation du film.

d. Des films pollués, avec quelques trichites, ont été abandonnés plusieurs jours dans une atmosphère où l'humidité est au moins égale à 70 %. Toute trace de cristallisation avait disparu. Des films semblables maintenus en atmosphère sèche restent identiques à eux-mêmes. Le triglycol étant hygroscopique absorbe l'humidité atmosphérique; la solution d'AgI, NaI dans le triglycol, auparavant sursaturée ne l'est plus puisque AgI est soluble dans les solutions aqueuses d'iodure de sodium, ce qui peut expliquer la dissolution des cristaux. Si l'on dessèche à nouveau la solution, la cristallisation réapparaît.

Les solutions sursaturées d'iodure d'argent ne peuvent être utilisées pour identifier les particules d'AgI puisqu'elles ne semblent pas spécifiques de ce corps. Elles peuvent permettre de déceler dans l'atmosphère des particules ayant une structure analogue à celle d'AgI et capables de fonctionner comme noyaux glacogènes. Elles ont l'avantage d'être d'un emploi très commode.

CLIMATOLOGIE. — *A propos de la conception classique du processus saisonnier du régime climatique subéquatorial.* Note (*) de M. **Roger Sillans**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une récente Communication nous avons exposé les modifications apportées aux limites de quelques aires climatiques centrafricaines. La présente Note vise surtout à détruire, une fois pour toutes, les préjugés géné-

---

([4]) R. H. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 1, chap. 3 et 4, p. 31 et 15.

(*) Séance du 7 février 1955.

ralement adoptés tendant à faire admettre l'existence, dans le régime climatique subéquatorial, des quatre saisons classiques constituées par deux grandes et deux petites périodes climatiques. Nos observations effectuées en territoire oubanguien et corroborées, entre autres, par celles du R. P. Ch. Tisserant (1), nous montrent que ce cloisonnement des saisons établi avec une rigueur mathématique n'est qu'une vue de l'esprit. Ce processus saisonnier ne s'observe jamais ainsi, car les deux petites saisons intercalaires ne constituent que des subdivisions de la grande saison des pluies. On peut reprocher, en effet, à cette brève période d'absence de pluies (2), dénommée habituellement « petite saison sèche », de présenter deux graves lacunes :

a. elle n'est pas suffisamment individualisée : c'est une période inconstante (3), car elle ne se manifeste pas tous les ans et n'apparaît qu'à des dates très approximatives; sa durée est en outre excessivement variable d'une année à l'autre;

b. elle n'a pas les caractères météorologiques de la saison sèche : la plupart des caractéristiques essentielles de cette dernière font défaut car la brume typique de saison sèche est absente, le temps, bien qu'orageux n'est cependant pas un temps de saison sèche (4) et le vent n'est pas celui du Nord-Est ou de l'Est (vent de saison sèche), mais celui du Sud-Ouest-Nord-Ouest, comme en saison des pluies.

En ce qui concerne la petite saison des pluies que l'on place entre la grande et la petite saison sèche, elle n'est, en réalité, qu'une période de pluies de fréquence moyenne se situant, avec ce que l'on appelle la « petite saison sèche », dans la première des trois périodes constituant la saison des pluies du régime subéquatorial.

Ainsi, à la lumière de cette nouvelle conception du régime climatique subéquatorial que nous avons étudié dans tout le climat oubanguien, il apparaît que ce régime saisonnier n'est, en réalité, constitué que par deux saisons, l'une sèche, l'autre humide. De ce fait, la saison humide comporte désormais deux périodes de pluies de fréquence moyenne entre lesquelles se situe une période où la fréquence des précipitations est beaucoup plus notable.

---

(1) Le R. P. Ch. Tisserant nous a fait profiter de sa grande expérience sur la météorologie oubanguienne, pour démêler ces délicates questions de climat.

(2) D'une durée de 8 à 15 jours en moyenne dans le climat oubanguien.

(3) Certains auteurs font remarquer, il est vrai, que la petite saison sèche n'est parfois pas absolue et ne coïncide souvent qu'avec un « minimum relatif de pluies », mais ils n'en n'admettent pas moins son existence.

(4) L'influence du temps de saison sèche sur le système nerveux est bien connu pour ses effets à la fois excitants et déprimants, ce qui n'a pas lieu au cours de cette courte période sèche.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Sur l'attitude, en station verticale, des Néanderthaliens.* Note de M. **Camille Arambourg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Il est classique d'attribuer aux Néanderthaliens une attitude incomplètement dressée, avec légère flexion des membres inférieurs et avec la tête un peu projetée en avant, en porte-à-faux, à l'extrémité d'une région cervicale dépourvue de concavité dorsale. Ces notions, qui proviennent essentiellement de l'étude du squelette de vieillard de la Chapelle-aux-Saints, ne correspondent pas aux constatations faites sur d'autres documents.

Je n'envisagerai que les trois principaux caractères donnés à l'appui de la théorie courante.

1° *L'orientation et la position du trou occipital.* — Chez les Hommes modernes le plan du *foramen magnum* est légèrement oblique au plan de référence de Francfort, qu'il recoupe vers l'avant, et l'angle formé par les lignes nasion-basion-opisthion varie, suivant Weidenreich, de 145 à 171°, avec une moyenne de 156°. De plus, le bord antérieur de ce foramen se trouve approximativement situé, d'après Topinard, dans le plan vertical passant par le bregma et par l'axe des trois auditifs, ou même légèrement en avant.

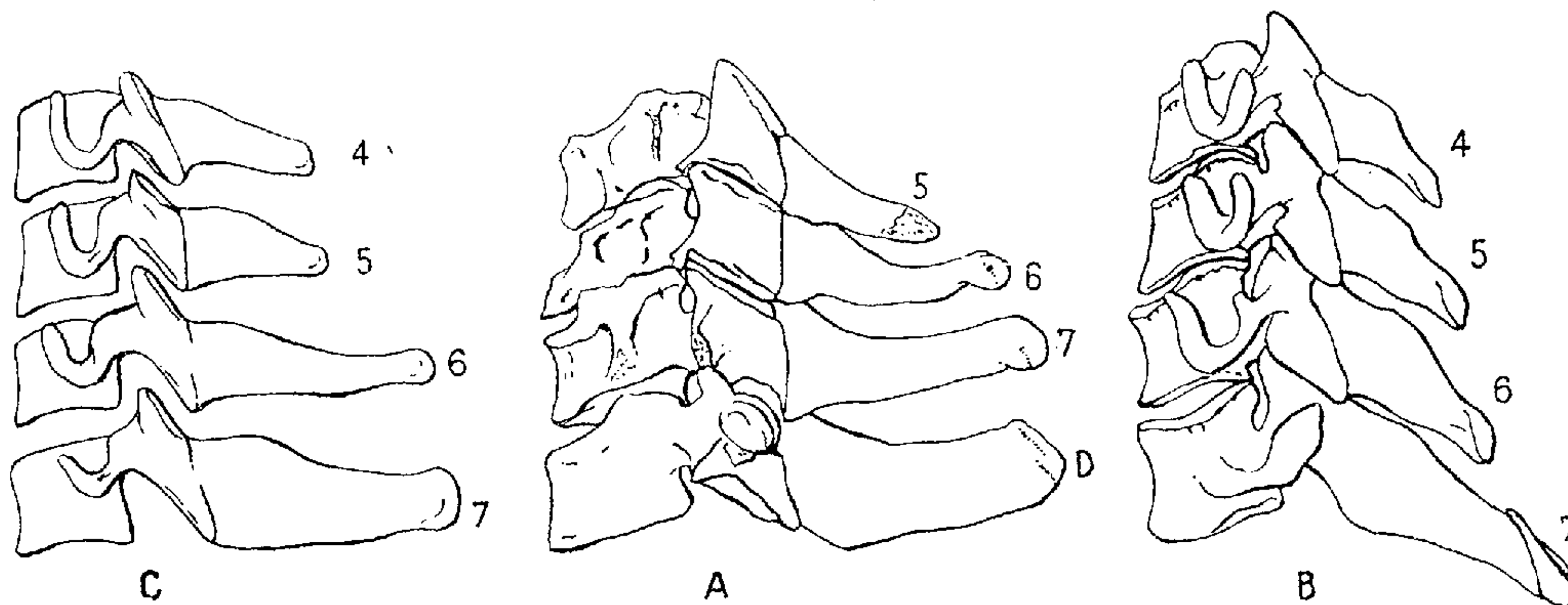
Ches les Singes anthropomorphes, le trou occipital est reculé, son bord antérieur demeurant très en arrière du niveau précité. De plus il s'ouvre dans un plan fortement oblique à celui de Francfort, mais qu'il recoupe vers l'arrière, à l'inverse du cas précédent, et l'angle nasion-basion-opisthion varie de 121 à 134°, avec une moyenne de 127°.

Chez les Néanderthaliens, le trou occipital serait plus reculé que chez l'*H. sapiens* et s'ouvrirait dans un plan orienté comme celui des Anthropomorphes. Mais ces observations, valables peut-être pour l'Homme de la Chapelle [1], ne le sont plus pour d'autres Néanderthaliens, comme ceux de Saccopastore I, décrits par Sergio Sergi, de Rhodésie, de Ngandong, ou de Sukhul V, chez lesquels les caractères de la base du crâne sont entièrement conformes à ceux des Hommes modernes et correspondent à une position équilibrée du crâne au sommet de la colonne vertébrale. Il en est de même du crâne de la Ferrassie dont, en particulier, l'angle nasion-basion-opisthion est de 156°.

2° *La structure de la région cervicale.* — Les trois dernières vertèbres cervicales et la première dorsale de l'Homme de la Chapelle présentent des apophyses épineuses dressées perpendiculairement à l'axe des centres

(1) Toutefois la base du crâne de ce spécimen semble avoir subi, au cours de sa restauration, certaines déformations qui expliqueraient, en partie, cette anomalie.

vertébraux, comme celles du Chimpanzé, alors que celles de l'*Homo sapiens* sont généralement courtes et fortement rétroversées. Ce caractère a été interprété comme l'indice, chez les Néanderthaliens, d'un héritage pithécoïde et d'une absence de courbure de la région cervicale en relation avec le port avancé de la tête.



Vertèbres cervicales; *A*, *H. neanderthalensis* et *B*, *H. sapiens* (d'après Boule); *C*, radiographie d'Européen.

Mais, ainsi que le montrent des radiographies d'Européens (*fig.* C), l'allongement et le redressement des apophyses cervicales se présentent assez fréquemment chez des sujets parfaitement normaux dans leur attitude. Ce caractère ne correspond donc nullement à une disposition mécanique en relation avec le port de la tête, ni à une orientation particulière de la région cervicale.

De cette constatation, ainsi que de la précédente, on peut conclure que le port de la tête, chez les Néanderthaliens, ne différait pas de celui des Hommes actuels.

3° *La rétroversion du plateau tibial.* — Ce caractère a été interprété, concurremment à la courbure du fémur, comme l'indice d'une attitude et d'une marche en flexion partielle du membre inférieur, et comme le souvenir d'une quadrupédie primitive.

Mais cette rétroversion varie d'importance suivant les divers Néanderthaliens et se présente à des degrés divers chez certains individus actuels, ainsi que l'avait constaté Manouvrier.

D'autre part, chez les Simiens eux-mêmes, la rétroversion du plateau tibial et la courbure fémorale varient considérablement avec les genres et les individus et n'excèdent pas, parfois, celles de certains Hommes actuels. Il paraît donc difficile d'attribuer à ces caractères une valeur ontogénique, et, en tout cas, de les considérer comme l'indice, chez les Néanderthaliens, d'une extension incomplète du membre postérieur dans la station verticale et dans la marche bipède.

On conçoit d'ailleurs mal, fonctionnellement, cette attitude semi-dressée attribuée aux Néanderthaliens, car la bipédie, réalisée d'emblée à des stades de la série humaine bien antérieurs à ces derniers, ne paraît pas susceptible d'une réalisation partielle : le redressement permanent du corps et l'exclusion des membres antérieurs du système locomoteur impliquent un ensemble de dispositions anatomiques qui ne peuvent être que totales pour être vraiment efficaces.

Il paraît donc que, chez les Néanderthaliens, contrairement aux notions jusqu'ici admises, l'attitude du corps en station verticale et dans la marche bipède ne différait point sensiblement de celles des Hommes actuels.

ALGOLOGIE. — *Observations sur les principaux agents de la dissolution du calcaire sous-marin, dans la zone côtière des îles coralliennes de l'Archipel des Tuamotu.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Roger Heim.

L'action mécanique et chimique de l'eau de mer a tout d'abord été invoquée pour expliquer le démantèlement des côtes et la dissolution du calcaire. Mais le rôle du facteur biologique, des Algues et des animaux, a été progressivement mis en évidence. Leur activité est apparue comme fondamentale. Les vagues ne désorganisent que des sédiments meubles. Elles n'attaquent le roc que si elles projettent sur lui des sédiments plus durs. L'action chimique de la mer est nulle. Les vagues ne font que terminer le travail des animaux perforants en démantelant le roc percé de toutes parts ou celui des Algues épilithiques et endolithiques, en lessivant les surfaces attaquées chimiquement par ces dernières. A Hikueru, au pied de la petite falaise de Coraux fossiles ou de roche de plage, vivent en abondance deux organismes dont l'activité est vraiment spectaculaire; ce sont *Lithotrya nicobarensis* Reinhardt (un Cirrhipède) et *Phascolosoma multianulata* Wesenberg-Lund (un Sipunculide). Lorsqu'on les a prélevés, la pierre est « comme une passoire », comme un morceau de bois perforé par les tarets. Le choc des vagues la démantèle en morceaux de diverses grosseurs qui, roulés, constituent les éléments de la digue côtière. Mais ces deux organismes ont besoin d'une période journalière d'émersion totale; ils ne vivent donc qu'aux endroits où le pied de la falaise est à sec pendant un certain temps, au moment du bas d'eau.

Par ailleurs j'ai constaté partout, dans les îles visitées, le rôle important joué par d'autres animaux dans la perforation et la dissolution des calcaires côtiers : Éponges, Échinodermes, Mollusques, Vers, Crustacés, etc. Otter [1] a récemment fait une belle révision de l'ensemble des orga-

(*) Séance du 7 février 1955.

[1] *Great Barrier Reef Exped.*, Sc. Rep., 1, n° 12, 1937.

nismes attaquant les calcaires dans les régions de récifs coralliens. Des Algues cyanophycées perforantes, *Hyella* sp. et *Ostreobium* sp. attaquent et « carient » la couche superficielle d'étendues considérables de calcaires de la plate-forme côtière.

Mais si le résultat de l'activité totale de tous les organismes précédents est impressionnant, il n'en est pas moins vrai que l'action de chacun est localisée, par ses exigences concernant ses conditions de vie. Il est deux agents, au contraire, dont la dispersion dans les îles coralliennes, est presque universelle. Leur activité non soupçonnée jusqu'alors, atteint en vérité des dimensions extraordinaires. On peut assurer qu'ils constituent les éléments fondamentaux de la dissolution du calcaire sous-marin dans les régions coralliennes du globe. Ce sont les *Porolithon* (Algues calcaires, appelées à tort Lithothamniées).

La formation appelée « trottoir ou crête à Lithothamniées », constituée fondamentalement par des *Porolithon* et pouvant atteindre, comme on sait, des dimensions très importantes, a surtout attiré l'attention. Mais aussi bien jusqu'à 5-8 m de profondeur [2], que sur toute la plate-forme côtière d'abrasion, les *Porolithon* recouvrent le sol d'une mince pellicule, comme d'un « linceul ». Or l'examen attentif de Coraux vivants, ou morts, démontre d'une façon absolument certaine que ces Algues calcaires dissolvent le calcaire sur lequel elles se développent. Ce sont les plus grands ennemis des Coraux. A la loupe binoculaire on peut observer l'effet de destruction progressive des éléments coralliens encroûtés par *Porolithon onkodes*. Un petit bloc d'Astreide m'a paru en être la plus belle démonstration. Il se présente comme un pseudo-atoll, avec une couronne de calices (vivants au moment de la récolte) et une dépression au centre. Cette dernière est tapissée d'une couche appréciable de *Porolithon onkodes*, épaissi par endroits en mamelons. Cette dépression comporte aussi, encroûtés, des tubes de petits *Vermetus*. L'Algue calcaire ne se fixe jamais sur du Corail vivant. Mais si elle y trouve le moindre support : calice mort par suite d'ensablement, tube de Vermet ou coquille de tout autre Mollusque, l'Algue s'y installe puis s'étale. Comme on peut le voir sur les bords internes de la couronne, le feuillet marginal de l'Algue recouvre progressivement les calices vivants, les « étouffe ». Lorsque ces derniers sont débarrassés de leur substance vivante, l'Algue dissout progressivement les septes des calices, jusqu'à leur disparition totale. On peut voir, sur tout le pourtour du bord interne de cette couronne, de nombreux calices présentant tous les stades d'attaque et de dissolution du squelette du Corail. Des observations du même ordre peuvent être faites sur un

(2) Les Algues calcaires vivent beaucoup plus bas, mais on ne sait encore rien de leur activité au-dessous de cette zone.

échantillon de *Fungia* de Tahiti ainsi que sur d'innombrables branches d'*Acropora* de toutes origines.

Sans aucun doute possible l'aspect déchiqueté, en lapiaz, de la plate-forme d'abrasion côtière, est l'œuvre de cette Algue calcaire : cuvettes plus ou moins profondes, et pointes aiguës proéminentes les séparant. Depuis les toutes petites cupules où l'on voit une colonie naissante avec de très petits mamelons blancs reproducteurs, donnant l'impression que le sol est couvert « d'ulcères » qui rongent la pierre, jusqu'aux larges cuvettes ou mares, aux bordures abruptes encroûtées de grosses masses mamelonnées de *Porolithon*, il existe tous les intermédiaires. Dans le Sud d'Hikueru, c'est *Porolithon craspedium*, rouge saumon, semi-branchu, qui domine. Il fait des cuvettes étroites et profondes (50 sur 20-25 cm) qu'il remplit; le tout s'effondrant sous le poids du corps. Dans l'ensemble la plate-forme est plus déchiquetée par cette espèce que par la première.

Dans les grandes cuvettes ou mares de la plate-forme, le développement de *Porolithon onkodes*, en masses isolées, proéminentes, donne l'image réduite du bord extérieur, en dents de scie, de la plate-forme. Kuenen [3] avait déjà soupçonné le rôle des « Lithothamniées » dans la construction de cette bordure. Dans cette zone, cette Algue construit, mais en détruisant le substratum et son développement normal produit les éperons. Les parois des « fjords » entre ces éperons, comme j'ai pu le voir en plongeant, sont recouvertes d'une mince couche de cette Algue qui les « rongent ». Les Coraux en sont absents !

PHYSIOLOGIE. — *Relation entre l'influence des antibiotiques sur la croissance du Porc et l'inhibition des désaminases de la flore intestinale.* Note (*) de MM. **Maurice Michel** et **André Charles François**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La désamination de l'arginine et de la citrulline par la flore intestinale du Porc est inhibée par certains antibiotiques. Pour chacun d'entre eux, il existe une relation directe entre le taux d'inhibition des désaminases et le taux de stimulation de la croissance du Porc.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que la pénicilline et l'auréomycine inhibent la libération d'ammoniac provoquée par la flore intestinale du Porc agissant soit sur un bouillon viande-foie, soit sur des acides aminés purs. On sait que différents antibiotiques sont capables de stimuler

---

(3) *The Snellius-Exp.*, 5, Geol. results, Part **2**, 1933.

(*) Séance du 31 janvier 1955.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 124.

dans certaines conditions la croissance des animaux. Nous avons cherché à établir une relation entre le pouvoir de croissance des différents antibiotiques et leur aptitude à inhiber les désaminases de la flore intestinale. Dans ce but, nous avons étudié l'influence d'une série d'antibiotiques sur la désamination de l'arginine et de la citrulline *in vitro*. Rappelons que pour Hills ([2]) les espèces qui désaminent l'arginine seraient pathogènes.

La technique expérimentale utilisée est identique à celle décrite antérieurement ([1]). La flore est isolée par centrifugation fractionnée du contenu cœcal de porcs recevant un régime témoin. Elle agit en culture non proliférante sur le substrat additionné ou non d'antibiotiques. L'étude cinétique de la libération d'ammoniac est consignée dans le tableau ci-dessous.

	% de libération d'ammoniac.					
	Arginine.			Citrulline.		
	18 h.	42 h.	66 h.	18 h.	42 h.	66 h.
Terramycine	9,8	19,6	39,1	2,5	3,6	21,2
Auréomycine	9,9	25,0	50,0	3,5	11,1	14,9
Pénicilline	17,8	53,6	77,0	5,7	32,8	62,4
Streptomycine	23,0	60,4	90,0	8,1	39,0	79,0
Bacitracine	17,4	62,2	71,0	5,4	14,3	29,4
Chloramphénicol	48,0	93,6	89,0	12,5	45,0	83,0
Témoin	52,5	94,0	87,0	10,8	47,7	81,6

Au cours d'essais successifs, nous avons vérifié que le chloramphénicol n'inhibe pratiquement jamais l'ammoniogénèse, et que l'auréomycine exerce au contraire une action inhibitrice très forte et très constante. Il nous a été possible de comparer le taux d'inhibition propre à chacun des antibiotiques à l'indice de croissance correspondant établi par Braude, Wallace et Cunha ([3]) et qui résulte de la compilation d'un nombre élevé d'expériences.

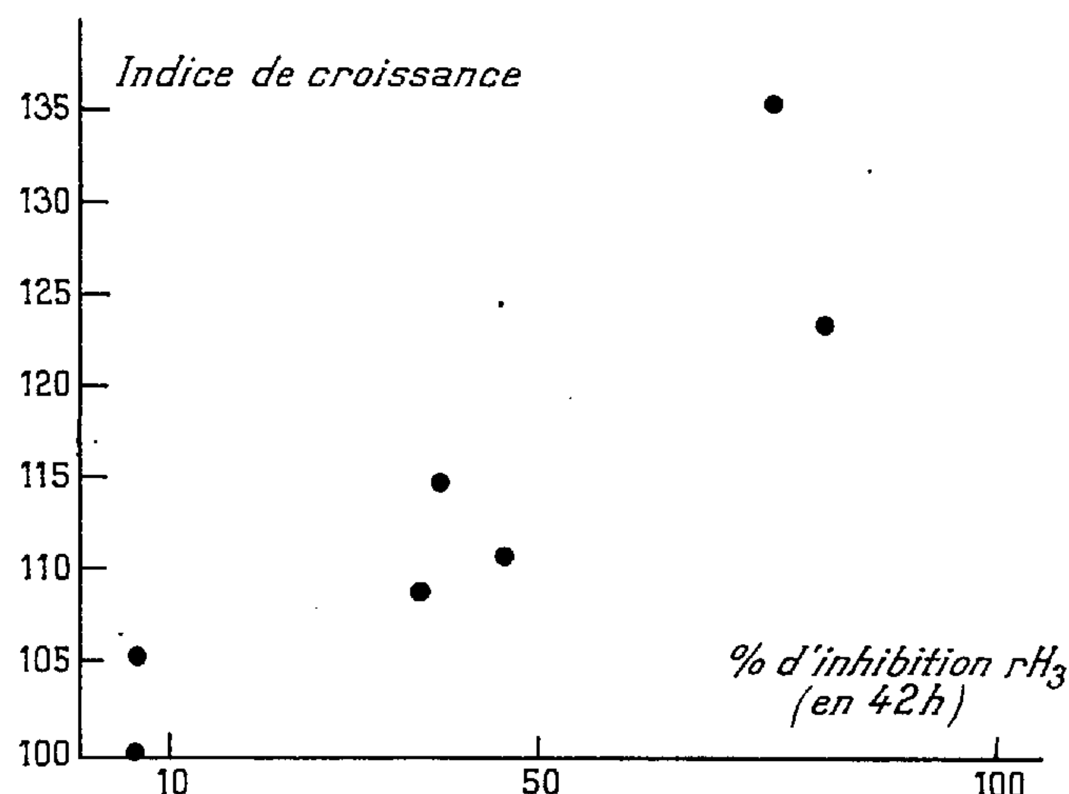
Si au régime de base correspond l'indice 100, les différents antibiotiques sont caractérisés par les indices suivants : auréomycine, 135,9; terramycine, 123,7; streptomycine, 115,2; pénicilline, 110,6; bacitracine, 109,0; chloramphénicol, 105,5. La figure ci-après montre qu'il existe une liaison entre l'indice de croissance et l'aptitude de chacun des antibiotiques à inhiber l'ammoniogénèse à partir de l'arginine.

Ainsi, l'un des mécanismes d'action des antibiotiques sur la croissance résulterait de l'inhibition des désaminases, sans qu'il soit possible de décider actuellement si la modification porte sur l'équilibre de la flore ou bien sur ses propriétés enzymatiques.

L'action favorable des antibiotiques sur la croissance est-elle directement

([2]) *Bioch. J.*, 34, 1940, p. 1057.
([3]) *Antibiotics and Chemotherapy*, 3, 1953, p. 271.

liée à ce phénomène? Dans ce cas, les antibiotiques actifs permettraient d'éviter une toxicose chronique due à l'ammoniac; l'hypothèse de la suppression d'une toxicose par des antibiotiques permet de rendre compte de l'absence de lésions



hépatiques et rénales chez les animaux traités. Mais la réduction de la libération d'ammoniac pourrait n'être qu'un aspect du mécanisme de l'action des antibiotiques. Toutefois, elle permettrait de rendre compte de la diminution des besoins azotés constatés généralement chez les porcs qui reçoivent des antibiotiques. L'influence de l'ammoniogénèse sur la croissance devra être vérifiée *in-vivo*.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Formation d'un cône épidermique supportant le cordon mammaire chez des fœtus de Souris traités par une hormone œstrogène.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** et M[me] **Albert Raynaud** (née **Jeanne Chaulin-Servinière**), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Chez des fœtus de Souris traités par une hormone œstrogène, il s'est formé, dans l'axe du mamelon, un cône épidermique bien développé, supportant à sa base, le cordon mammaire; la disposition générale de ces ébauches rappelle celle de certains stades fœtaux de la mamelle d'autres espèces (Ruminants).

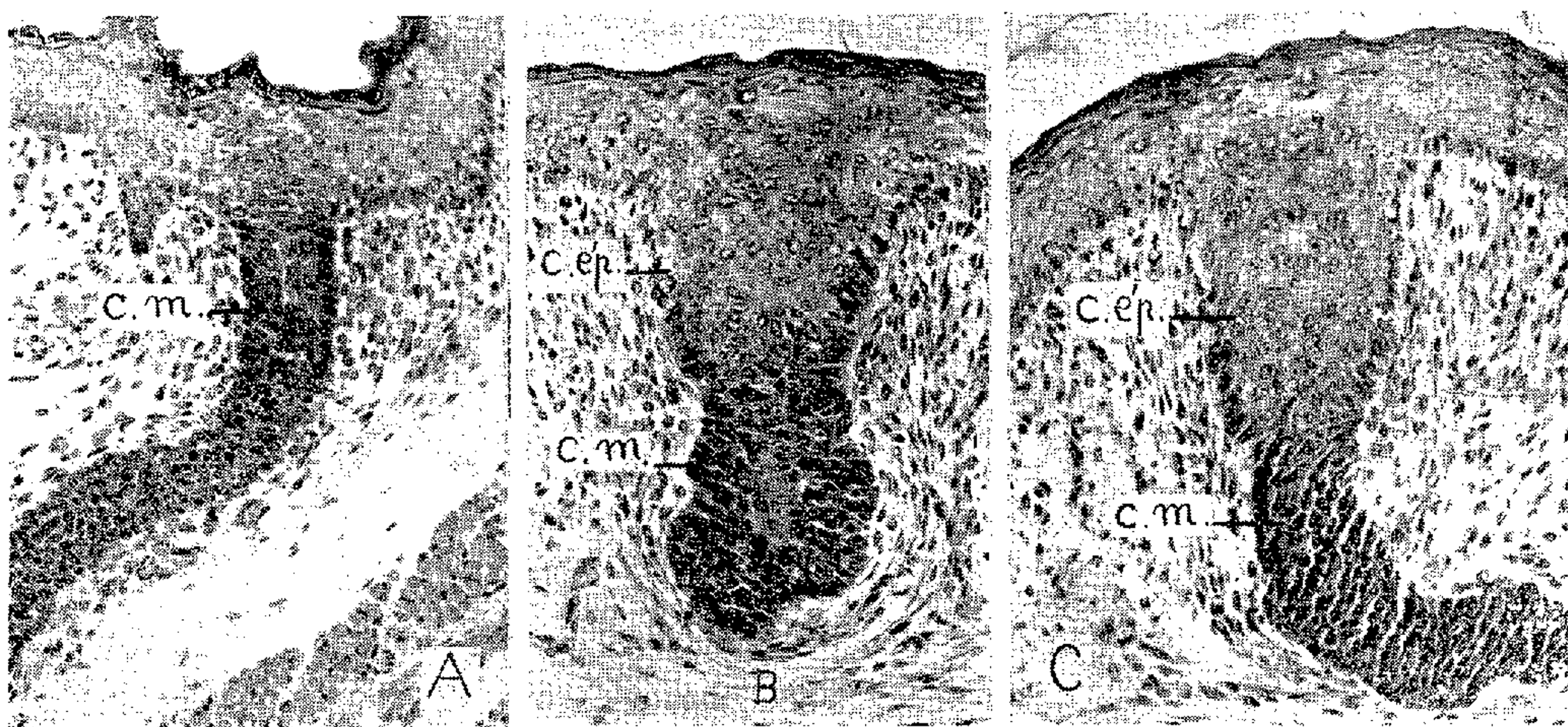
Les hormones œstrogènes, injectées directement à l'embryon, ou à la Souris gravide, provoquent, chez les fœtus, de nombreuses malformations mammaires ([1]) et parfois une transformation du plan spécifique d'organisation de cette glande ([2]). Nous apportons ici la description d'une nouvelle

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) A. Raynaud et J. Raynaud, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 963.

([2]) A. Raynaud et J. Raynaud, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 191.

transformation du mode de morphogénèse de l'ébauche, provoquée par les œstrogènes et qui, bien que moins accentuée que les précédentes, conduit cependant à une disposition particulière de l'ébauche mammaire.



Sections histologiques (G = 142) d'ébauches mammaires (2ᵉ paire pectorale) de fœtus ♀ de Souris âgés de 18 jours : *A*, fœtus témoin (1/10 cm^3 d'huile d'olive injecté à la mère, le jour 13 de la gestation); *B* et *C*, fœtus provenant d'une mère ayant reçu 450 γ de dipropionate d'œstradiol au jour 13 de la gestation (*c. ép.*, cône épidermique; *c. m.* cordon mammaire).

Rappelons d'abord que chez le fœtus normal de Souris, le bourgeon mammaire, encastré par sa base dans l'épiderme jusqu'au stade de 14 jours, est ensuite relié à l'épiderme par un col étroit, formé de cellules épidermiques; une dépression de l'épiderme, puis une fissure dans l'axe du col, apparaissent au stade de 16 jours et le col s'ouvre bientôt largement à l'extérieur (stade de 17 jours), donnant l'aspect d'une simple dépression cutanée; à ce stade, la base du bourgeon mammaire est au contact des assises internes de l'épiderme, le col épidermique a disparu. Chez les fœtus femelles, à terme, normaux ou témoins, la base du cordon mammaire est insérée directement dans l'épiderme, au centre de l'aire mammaire (photographie A).

Sous l'effet des hormones œstrogènes, les ébauches mammaires présentent, chez certains fœtus, une modification intéressante de ce mode de morphogénèse; chez des fœtus femelles âgés de 18 jours, provenant de Souris gravides ayant reçu une injection de 200 à 500 γ de dipropionate d'œstradiol [hormone purissime F 103-106° (bloc) et $[\alpha]_D + 35°$ (dioxane), en solution dans l'huile d'olive] au stade de 13 jours, et aussi chez des fœtus ♂ et ♀ ayant reçu, à 13 jours, une injection directe de 40 à 100 γ de cette hormone, certaines ébauches mammaires présentent la structure suivante (photographies B et C) : dans l'axe du mamelon, on trouve d'abord

un cordon cellulaire épidermique, large, à la base duquel est fixé le cordon mammaire proprement dit; la partie épidermique présente la forme d'un cône enfoncé assez profondément à l'intérieur du mamelon; la hauteur du cône atteint 150 à 200 μ et son diamètre à sa base, 120 à 170 μ; ses parois sont bordées de cellules à noyau assez fortement coloré; sa partie centrale est constituée de cellules éosinophiles, à gros noyau clair, semblables aux cellules de l'épiderme voisin et bien différentes des cellules basophiles du cordon mammaire sous-jacent; en outre, il n'y a pas d'invagination épidermique mamelonnaire autour de l'ébauche mammaire. Une telle organisation s'observe surtout au niveau de la deuxième paire d'ébauches pectorales des fœtus traités.

Ainsi, à la place du col épidermique étroit, d'existence temporaire chez le fœtus normal de Souris, il s'est formé, sous l'influence de l'hormone œstrogène, un cône épidermique large, profondément enfoncé dans un mamelon saillant et bien développé chez le fœtus à terme. Une telle disposition est intéressante car elle se rapproche beaucoup de l'organisation que présentent, à certains stades fœtaux, les ébauches mammaires à un seul cordon primaire, d'autres Mammifères et en particulier celles des Ruminants. Curtis ([3]) a insisté sur la formation d'un cône épidermique chez les fœtus de Bœuf et de Vache de 14 à 15 cm; bien que leurs cônes épidermiques n'aient peut-être pas tout à fait la même constitution, ces ébauches et celles des fœtus de Souris traités, présentent dans leurs grandes lignes, une structure semblable : un cône épidermique, enfoncé dans un mamelon, supporte le bourgeon ou le cordon mammaire.

Ces similitudes de disposition peuvent ne correspondre qu'à une convergence de forme; nous ignorons en effet, si le cône épidermique se forme de la même manière chez ces espèces : chez les fœtus de Bœuf, il dériverait entièrement d'une invagination de l'épiderme ([3]); chez les fœtus de Souris, il est possible que des cellules du bourgeon mammaire, ayant subi une transformation épidermique sous l'effet œstrogène, aient participé à sa constitution. Cependant ces similitudes d'organisation générale, conduisent à se demander si la disposition observée à ce stade fœtal, chez ces Ruminants, ne relèverait pas de l'action précoce, sur l'ébauche mammaire, d'une faible quantité d'hormone œstrogène; le soulèvement fœtal du mamelon chez ces espèces, la présence d'œstrogène dans le liquide amniotique de la Vache, sont en faveur de cette conception. Ainsi, certaines différences dans le plan d'organisation générale de certains stades fœtaux de la mamelle de diverses espèces, pourraient s'interpréter, si notre hypothèse est exacte, sur la base de différences hormonales intra-utérines.

([3]) F. Curtis, *Rev. Biol. du Nord de la France*, 2, 1889, p. 1.

PHYSICOCHIMIE CELLULAIRE — *Proportion de l'eau liée non solvante dans la cellule de levure.* Note de M. A. **Bernard Lindenberg** et Mlle **Simone Zuili**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Précisions sur le pouvoir solvant de l'eau cellulaire pour les non électrolytes en fonction de leur polarité diélectrique dans l'eau. Cette fonction révèle que 9 % de l'eau intracellulaire de la levure de boulangerie est non solvante ou imperméable aux molécules diffusibles, indépendamment de leur solubilité différentielle dans la fraction solvante de l'eau cellulaire.

Dans une Note antérieure (1), nous avons montré que le logarithme du *coefficient de répartition* R des non électrolytes diffusibles entre l'eau intracellulaire et l'eau extracellulaire de levure de boulangerie variait linéairement avec l'incrément diélectrique molaire $\delta = (D - Do)/C$, C étant la concentration du soluté en mol/l, D la constante diélectrique de la solution et Do celle de l'eau pure (25° C).

Des expériences répétées avec un plus grand nombre de perméants nous ont permis de préciser les données numériques de la relation générale : $\text{Log}\,R = r.\delta - \text{constante}$.

Notons que dans le tableau qui suit, les valeurs expérimentales de R des substances liposolubles, du phénol en particulier, sont corrigées pour tenir compte de la fraction solubilisée dans les constituants non aqueux de la cellule de levure. Cette correction se fait en divisant R par $(1 + k)$, k étant le coefficient de partage milieu non aqueux/milieu aqueux du perméant à l'intérieur de la cellule. En se fondant sur les données de partage du phénol, nous admettons ici, à titre d'hypothèse, une valeur de k égale au coefficient de partage K du perméant dans le système *Huile*: *Eau* que multiplie $0,3 (k = 0,3.K)$, hypothèse qui semble se vérifier avec d'autres perméants liposolubles.

Remarquons d'abord qu'à polarité molaire δ égale dans l'eau, la susceptibilité au relargage dans le milieu aqueux cellulaire, représentée par le facteur r, est la plus faible pour les substances à fonction amide (et le dioxane), groupées en tête du tableau ; r est 1,5 fois plus grand pour les alcools mono-, di- et tri-hydroxylés, et le phénol ; 2 fois plus grand pour l'acétone et 2,5 fois pour la thiourée et la sulfanilamide.

Pour ces dernières deux amides soufrées, et pour l'urée, l'effet de relargage se mue en un effet de solubilisation $(R > 1)$ en raison de leurs incréments diélectriques positifs dans l'eau. Ces corps, plus polaires que l'eau, pénètrent et sortent de la cellule par simple diffusion physique, de sorte qu'on est en droit d'affirmer que *l'accumulation cellulaire de ces substances se fait de manière passive, sans dépense spéciale d'énergie métabolique.*

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2573.

	δ.	R théorie.	R expérience :	$(1+k)=$	R corrigé pour la liposolubilité.
		$\mathrm{Log}\,R = 0{,}017\,\delta - 0{,}04$.			
Urée	+2,7	1,015	1,02	–	–
Formamide	+0,5	0,93	0,93	–	–
Acétamide	−0,8	0,883	0,88	–	–
Uréthanne	−4,3	0,77	0,80 :	1,036 =	0,77
Dioxane	−8,0	0,665	0,715 :	1,075 =	0,665
		$\mathrm{Log}\,R = 0{,}0255\,\delta - 0{,}04$.			
Méthanol	−1,4	0,84	0,845	–	–
Glycol	−1,8	0,823	0,825	–	–
Glycérol	−2,6	0,783	0,78	–	–
Éthanol	−2,6	0,783	0,79 :	1,01 =	0,783
Isopropanol	−4,3	0,71	0,725 :	1,02 =	0,71
Triméthylcarbinol	−6,3	0,63	0,675 :	1,06 =	0,637
Phénol (²)	−6,6	0,62	1,765 :	2,80 =	0,63
		$\mathrm{Log}\,R = 0{,}034\,\delta - 0{,}04$.			
Acétone	−3,2	0,71	0,73 :	1,04 =	0,70
		$\mathrm{Log}\,R = 0{,}0425\,\delta - 0{,}04$.			
Thiourée	+4,0	1,35	1,35	–	–
Sulfanilamide (²)	+6,3	1,69	1,70 :	1,01 =	1,683

Précisons à présent la signification du paramètre négatif (—0,04) (dans la relation $\mathrm{Log}\,R = r.\delta - 0{,}04$) qui demeure constant quelle que soit la fonction chimique du soluté diffusible. Cette relation peut encore s'écrire :

$$r.\delta = \mathrm{Log}\,R + 0{,}04 = \mathrm{Log}\,R - \mathrm{Log}\,0{,}912 = \mathrm{Log}\,(R/0{,}912).$$

Il apparaît ainsi que la *solubilité différentielle* des non-électrolytes dans le milieu aqueux cellulaire-fonction de leur polarité molaire dans l'eau est exprimée par le quotient R/0,91, le nombre 0,91 indiquant la fraction de l'eau solvante contenue dans une unité de masse d'eau intra-cellulaire de la levure, globalement déterminée par la méthode combinée de dessiccation et de dilution au chlorure de sodium (³).

Autrement dit, 9 % *de l'eau intracellulaire de la levure de boulangerie est non-solvante ou imperméable aux non-électrolytes diffusibles*, indépendamment de leur solubilité particulière dans la fraction solvante de l'eau cellulaire.

Étant donné que 1 g de cellules de levure contient 0,66 g d'eau intracellulaire, il s'en suit que 0.66.0,088 = 0,058 g d'eau non-solvante correspond

(²) Résultats obtenus en collaboration avec Mlle M. Massin.

(³) A. B. Lindenberg, Mlle M. Astoin et R. Guillemet, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 774.

à 0,34 g de matière sèche, soit 0 g 17/g. Un résultat du même ordre de grandeur a été obtenu par Baruch et Low (4) à l'aide des mesures de constante diélectrique effectuées sur des suspensions de levure de boulangerie de différente teneur en eau.

D'autre part, Buchanan et coll. (5), à l'aide des mesures diélectriques également, ont établi que 1 g de protéine en solution liait entre 0,3 g et 0,4 g d'eau, ce qui concorde bien avec notre résultat, le taux protéique de la matière sèche de la levure de boulangerie oscillant autour de 50 % (0,17 : 0,5 = 0,34).

Disons enfin que nos résultats précisent, en la généralisant, la notion de « l'eau imperméable à l'alcool parce que liée aux protéines » énoncée par M. Nicloux dès 1934 (6).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constitution chimique du phtiocérol* (1). Note de Mme **Hélène Demarteau-Ginsburg** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous proposons pour le phtiocérol, comme hypothèse de travail, la formule II.

Le phtiocérol, $C_{35}H_{72}O_3$, F 73-74°, $[\alpha]_D$ — 4°,8, isolé par F. H. Stodola et R. J. Anderson (2) et par R. E. Reeves et R. J. Anderson (3) des lipides de souches humaines et bovines de *Mycobacterium tuberculosis* possède deux hydroxyles et un méthoxyle. Ställberg-Stenhagen et Stenhagen (4) ont montré que le phtiocérane, obtenu par L. G. Ginger et R. J. Anderson (5) par traitement du phtiocérol par IH est le méthyl-4 tritriacontane. Le phtiocérane étant racémique, les auteurs suédois (4) ont conclu que l'un des groupements fonctionnels (OH ou OCH_3) du phtiocérol est attaché à l'atome de carbone 4, porteur du groupe méthyle, ou en α de celui-ci.

Après avoir montré que le phtiocérol est généralement accompagné de trois

(4) *Bull. Res. Council Israel*, 3, 1953, p. 31.
(5) *Proc. Roy. Soc. London*, A 213, 1952, p. 379.
(6) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 16, 1934, p. 822.

(1) 32e communication sur les constituants des Mycobactéries; 31e communication : *voir* J. Asselineau et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, (sous presse).
(2) *J. Biol. Chem.*, 114, 1936, p. 467.
(3) *J. Biol. Chem.*, 119, 1937, p. 535.
(4) S. Ställberg-Stenhagen et E. Stenhagen, *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 383; 183, 1950, p. 223; S. Ställberg-Stenhagen, E. Stenhagen, N. Sheppard, G. B. B. M. Sutherland et A. Walsh, *Nature*, 160, 1947, p. 580.
(5) *J. Biol. Chem.*, 157, 1945, p. 213.

autres substances apparentées ([6]) nous avons entrepris l'étude de sa structure.

D'après J. A. Hall et H. Polgar ([7]) le phtiocérol serait oxydable par l'acide periodique et contiendrait un groupement glycol 1,2. Ces auteurs ont aussi oxydé le phtiocérol par CrO_3 et ensuite par l'acide peracétique et ont isolé l'acide *n*-tétracosanoïque et un acide méthoxylé $C_{11}H_{22}O_3$. Ils proposent pour le phtiocérol la formule (I), où la position du méthoxyle est déduite des travaux de Ställberg-Stenhagen et Stenhagen ([4]).

La Note de Hall et Polgar ([7]) nous incite à publier nos résultats quoique encore incomplets.

Groupement glycol. — Dans nos essais le phtiocérol s'est avéré résistant à l'oxydation par l'acide periodique ([8]) et par le tétracétate de plomb, à 70°, pendant 1 h. Les acides aleuritique (trihydroxy-8,9,15 palmitique) et dihydroxy-11,12 béhénique, traités dans les mêmes conditions ont consommé plus de 70 % de la quantité théorique d'oxydant. Nous en concluons que notre échantillon de phtiocérol *ne contient pas de groupement glycol*-1.2.

En traitant le phtiocérol avec l'acétone en présence d'une trace d'acide *p*-toluène-sulfonique, nous avons obtenu un *dérivé acétonyle*, $C_{38}H_{76}O_3$, F 35° (calculé : 78,55 % C, 13,19 % H; trouvé : 78,63 % C, 13,21 % H) dont le spectre infrarouge ne montre pas de bandes OH. Hall et Polgar ([7]) ont d'autre part obtenu un dérivé benzylidényle, F 34-38°. En l'absence d'un groupement glycol-1.2, la formation de ces deux dérivés est un indice pour la présence d'un groupement glycol-1.3 ([9]).

Groupement méthoxyle. — En traitant le phtiocérol à l'ébullition par l'anhydride acétique en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, nous avons obtenu un *triol*, $C_{34}H_{70}O_3$, F 75° (calculé 77,50 % C, 13,39 % H; trouvé : 77,50 % C, 13,34 % H; 0 % OCH_3) et un *ène-diol*, $C_{34}H_{68}O_2$, F 72° (calculé 80,24 % C, 13,47 % H; trouvé : 79,97 % C, 13,40 % OCH_3) ([8]).

Après ozonisation de l'ène-diol nous avons obtenu une partie volatile donnant une 2.4-dinitrophénylhydrazone, F 144°, qui ne donne pas de dépression de point de fusion, en mélange avec la 2,4-dinitrophénylhydrazone de la *méthylpropylcétone*. Cet essai prouve la présence du groupement $—C{=}C—CH_2—CH_2—CH_3$ dans l'ène-diol et donne en même temps une



CH_3

([6]) H. Demarteau-Ginsburg, A. Ginsburg et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 587.

([7]) *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1293.

([8]) Ces essais ont déjà été mentionnés dans la revue de J. Asselineau et E. Lederer, *Progrès dans la chimie des substances naturelles*, 10, 1953, p. 170. (*Voir* en particulier p. 178.)

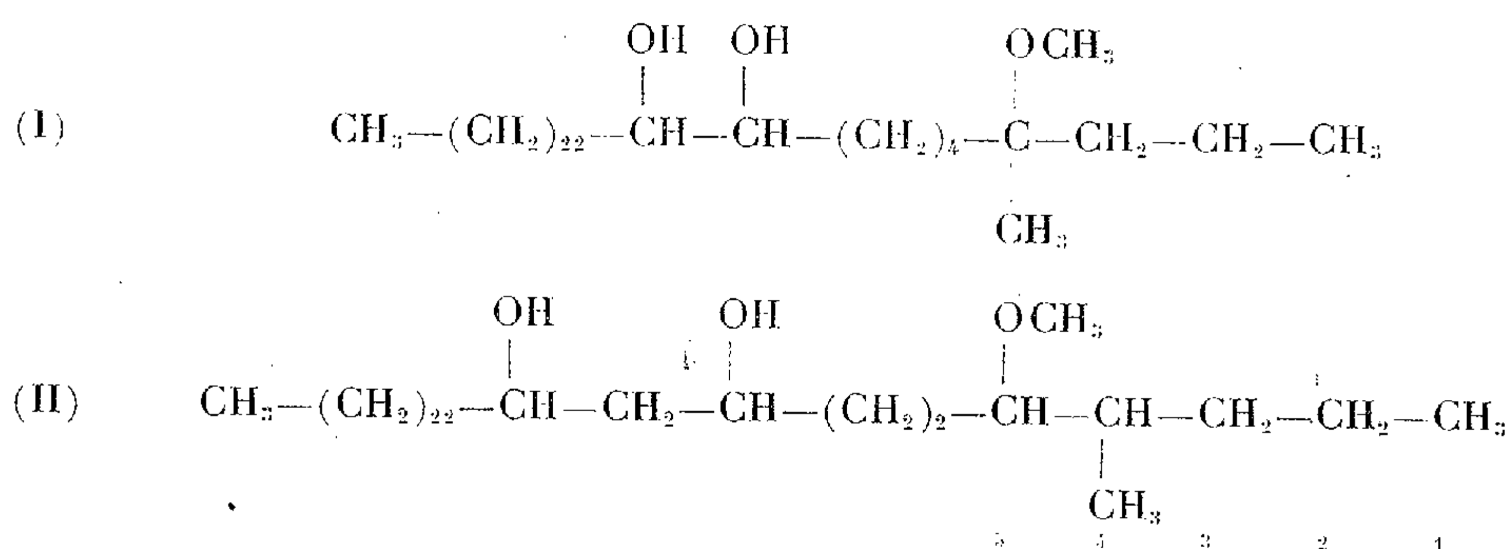
([9]) Un groupement glycol 1,4 n'est pas exclu mais paraît moins probable.

nouvelle preuve expérimentale de la position du groupement méthyle du phtiocérol sur le carbone 4 (4).

Deux possibilités sont à envisager pour la position du méthoxyle : fixation sur les carbones 4 ou 5. L'absence d'aldéhyde ou d'acide propionique dans les produits d'ozonisation de l'éne-diol et la formation du triol $C_{34}H_{70}O_3$, F 75°, par déméthylation du phtiocérol nous semblent plutôt en faveur de la position du méthoxyle sur le carbone 5.

Position du groupement glycol. — L'oxydation chromique du phtiocérol nous a donné l'*acide tétracosanoïque* normal (F 76°; P. M. calculé 368; trouvé par titrage 376) que Mme S. Barbezat a identifié par son spectre de diffraction des rayons X (10). Ceci confirme les résultats de Hall et Polgar (7).

Nous envisageons actuellement, comme hypothèse de travail, la formule (II) pour le phtiocérol.



SÉROLOGIE. — *Variations du nombre des groupes fonctionnels libres, au cours de la dénaturation du sérum sanguin par la chaleur.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Liliane Catinot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action progressive de la chaleur sur le sérum sanguin entraîne successivement : de 45° à 52°,5, la diminution du nombre des groupes fonctionnels (phase de condensation); de 52°,5 à 57°,5, l'augmentation de ces groupes (phase d'hydratation); de 57°,5 à 67°,5, leur diminution brutale (phase de gélification).

Au cours de la dénaturation du sérum consécutive à l'action progressive de la chaleur, les courbes de titrage mettent en évidence des variations importantes dans le nombre des groupes fonctionnels (acides et basiques) qui sont répartis, à l'état libre, sur la périphérie des protéides sériques.

On sait que, pour un protéide pur, la connaissance simultanée du poids

(10) Cet acide est accompagné d'une faible quantité d'acide eicosanoïque.

(*) Séance du 7 février 1955.

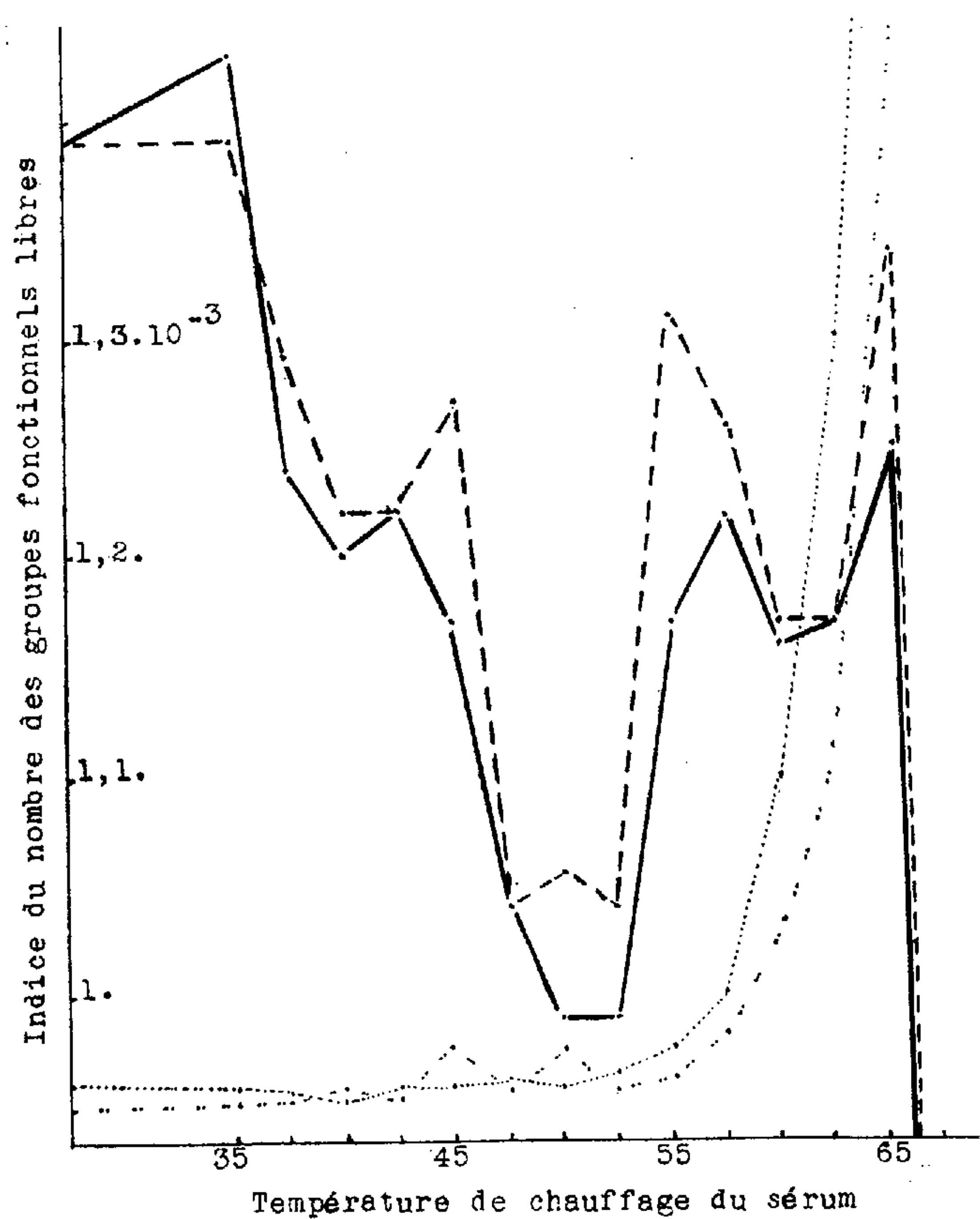
moléculaire (PM) d'une part et des poids équivalents [1] acide (pe_A) et basique (pe_B) d'autre part permet de calculer le nombre n_A des groupes acides et celui n_B des groupes basiques :

$$n_A = \frac{PM}{pe_A}, \qquad n_B = \frac{PM}{pe_B}.$$

Dans le cas du sérum qui est constitué par une association de protéides de constitutions et de poids moléculaires différents, le poids moléculaire du complexe peut être représenté par $\Sigma n . PM$ et les formules précédentes deviennent :

$$n_A = \frac{1}{pe_A} \Sigma n . PM, \qquad n_B = \frac{1}{pe_B} \Sigma n . PM.$$

Si, au cours de la dénaturation, l'expression $\sum n.PM$ reste constante, on



Variations de l'indice du nombre des groupes fonctionnels libres au cours de la dénaturation du sérum par la chaleur : ———— indice du nombre des groupes fonctionnels basiques libres, ------- indice du nombre des groupes fonctionnels acides libres. Le graphique comporte les variations simultanées de la viscosité .... et de la densité optique .. ..

---

[1] Rappelons que le poids équivalent acide est le poids du protéide susceptible de se combiner à 1000 cm³ de NaOH N— et réciproquement pour le poids équivalent basique.

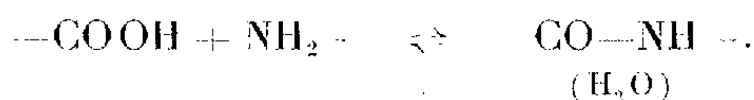
aura une idée suffisante de l'évolution du nombre des groupes fonctionnels libres en considérant les variations des facteurs caractéristiques $(1/pe_A)$ et $(1/pe_B)$. Ces facteurs définissent *les « indices » du nombre des groupes fonctionnels libres* et peuvent être mesurés avec la précision de 3,8 % par la méthode conductimétrique ([2]).

La courbe qui représente les variations de ces indices au cours du chauffage du sérum ([3]) apporte, sur la dénaturation, les renseignements suivants :

1° L'association des protéides sériques constitue un système dont l'équilibre est extrêmement sensible à l'action de la chaleur.

2° Après le chauffage mentionné pour chaque point de la courbe, le sérum a dû être conservé pendant plusieurs jours à la glacière avant que l'ensemble des titrages soit effectué. La courbe montre que chacune des modifications de l'équilibre, consécutive à l'action d'une chaleur définie, est restée irréversible. Mais l'action d'une température plus élevée modifie à nouveau cet équilibre.

3° Il est remarquable d'observer le parallélisme presque parfait entre les courbes acide et basique. Cette concordance permet de considérer que chacune de ces variations de l'équilibre intéresse simultanément un nombre égal de groupes acides et de groupes basiques. Ces variations de l'équilibre du système protéique résultent ainsi de réactions de condensation ou d'hydrolyse telles que



$$-COOH + NH_2- \rightleftharpoons -CO-NH- \quad (H_2O)$$

4° La courbe présente trois phases principales : *a.* entre 42°,5 et 52°,5, une diminution importante (28,76 % pour les groupes acides et 26,05 % pour les groupes basiques) qui atteint son maximum entre 50° et 52°,5. C'est la phase de condensation, au cours de laquelle le complément disparaît; *b.* une augmentation entre 52°,5 et 57°,5, pouvant correspondre à des modifications de structure. C'est la phase d'hydratation; *c.* une nouvelle diminution brutale entre 57°,5 et 67°,5. C'est la phase de gélification, phase au cours de laquelle apparaissent l'opalescence (appréciée par l'augmentation de la densité optique), la formation d'agrégats ([4]) et l'augmentation de la viscosité (courbe), déjà signalée par P. Lecomte du Nouÿ ([5]).

5° Il en résulte, pour chaque point de la courbe, une modification de l'antigénicité puisque cette dernière résulte autant du nombre des groupes fonctionnels libres que de leurs dispositions spatiales.

([2]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 183.

([3]) Le sérum (cheval) est chauffé, en ampoules scellées, pendant 15 mn à la température indiquée par la courbe.

([4]) M. JOLY et E. BARBU, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **31**, 1949, p. 1642.

([5]) *Ann. Inst. Pasteur*, **42**, 1928, p. 742.

IMMUNOLOGIE. — *Action de la composition du milieu en cations sur la conservation du complément.* Note de M. **Roger Laporte**, Mme **Lucienne Hardré de Looze** et M. **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des cations, à dose infinitésimale, modifient la conservation à 37° de l'activité complémentaire des sérums dilués. Certains accélèrent la destruction, tel le cuivre souvent présent dans l'eau distillée; d'autres sont sans action nette au dessous d'une certaine concentration. Seuls les ions Ca^{++} ont une action protectrice considérable dont l'effet peut même être partiellement rétroactif.

On sait que l'activité complémentaire des sérums est particulièrement instable; même à la température de 37° elle s'atténue rapidement lorsque le sérum est fortement dilué. Or, dans des techniques très utilisées, telle celle de Kolmer, le titrage du complément comporte un séjour à 37° avant l'addition des globules sensibilisés. Pendant cette incubation, il disparaît une proportion importante et variable du complément apporté par le sérum de cobaye, ce qui ôte à peu près toute précision au titrage.

Pour évaluer quantitativement la baisse progressive d'activité du complément dilué maintenu à 37°, nous déterminons par mesures photométriques la courbe d'hémolyse, représentation graphique de l'équation de von Krog qui relie la concentration du complément actif au pourcentage de lyse des globules sensibilisés [1]. En portant les points de cette courbe sur du papier log.-probits on obtient une droite qui permet très facilement de calculer en s'y reportant après des temps échelonnés de séjours à 37°, la concentration en complément resté actif dans une dilution de sérum de cobaye. L'étude de nombreux échantillons nous a montré, qu'en règle générale, il existe une relation linéaire entre le logarithme de la concentration du complément resté actif et le temps de séjour préalable à 37°, au moins tant que la destruction du complément n'est pas trop avancée. On peut donc très simplement exprimer par un seul nombre : durée de la demi-vie du complément dilué, son degré de destruction à 37°.

En eau physiologique de base préparée avec de l'eau deux fois distillée dans un appareil en pyrex, du ClNa pour analyses, et tamponnée à pH 7,3 avec du véronal [2], la verrerie utilisée ayant été minutieusement nettoyée, on observe que la demi-vie, à 37°, du complément contenu dans une dilution à 1/300e de sérum frais de cobaye varie suivant les échantillons (chiffres

---

[1] La technique que nous utilisons a été décrite par P. Roulier, *Thèse de pharmacie*, Montpellier, 1951. L'emploi du papier log-probits a été préconisé par P. Bonét-Maury et J. Chouteau, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 614.

[2] Les résultats sont plus réguliers en eau tamponnée (M. Mayer, A. Osler, O. Bier et M. Heidelberger, *J. Exp. Med.*, 84, 1946, p. 614) mais l'inactivation progressive du complément n'est pas sensiblement modifiée.

extrêmes observés : 40 et 120 mn). En outre, pour un même sérum la demi-vie varie si la composition de l'eau physiologique est modifiée, tout spécialement si l'on y ajoute des traces infinitésimales de différents cations. En règle générale tous accélèrent la destruction du complément lorsqu'une certaine concentration est atteinte. En deçà, et jusqu'à une limite inférieure, leur action varie. Les ions Mg^{++} qui augmentent considérablement l'activité hémolytique ([3]) ne modifient pas la durée de la conservation; par contre, les ions Ca^{++} l'augmentent d'une façon spectaculaire sans modifier l'activité hémolytique de base. A 37°, pour une dilution de sérum à 1/300e la demi-vie s'élève régulièrement aux alentours de 24 h et plus dans une eau physiologique contenant 5.10^{-5}M de Cl_2Ca; si l'on élève la concentration en ions Ca^{++}, l'effet protecteur ne change pas jusqu'à ce quelle devienne environ 20 fois plus grande, puis il baisse lentement et s'inverse si la concentration continue à augmenter. Limite inférieure d'action sensible : 5.10^{-6}M.

L'action du calcium explique d'autre part pourquoi, entre certaines limites, la baisse à 37° de l'activité complémentaire d'un sérum est d'autant plus marquée qu'il est plus dilué (exemple d'une expérience : demi-vie d'un sérum dilué à 1/300e : 90 mn, à 1/150e : 168 mn, à 1/75e : 180 mn, à 1/37e : même temps). Le même phénomène se produit si le sérum frais très dilué est additionné de sérum inactivé par chauffage à 56°. Or, de nombreux essais nous ont montré que l'action protectrice des sérums inactivés disparaît si l'on élimine presque totalement le calcium qu'ils contiennent en le précipitant avec de l'oxalate de K, elle réapparaît par addition secondaire de Cl_2Ca à concentration convenable et paraît donc liée à la présence d'ions Ca^{++} dans les sérums.

Les ions Ca^{++} ont en outre un effet rétro actif, c'est-à-dire que si le Cl_2Ca est ajouté dans les tubes après le séjour à 37° une partie de l'activité du complément qui avait disparu réapparaît, montrant que l'inactivation est au moins partiellement réversible.

Nous avons étudié ensuite l'action d'autres cations : K^+, Li^{++}, Ba^{++}, Sr^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Zn^{++}, Cu^{++}. K^+ protège très faiblement le complément; les sels de baryum, de strontium, de cobalt, de lithium ralentissent à peine l'inactivation lorsqu'ils sont extrêmement dilués (1.10^{-5} M) mais l'effet inverse est très vite atteint dès que la concentration s'élève; à l'opposé le zinc et le cuivre sont des accélérateurs puissants de la destruction et leur effet est encore très sensible à la concentration de 10^{-6} M de sulfate. L'action du cuivre doit retenir l'attention car il existe à l'état de traces non négligeables dans nombre d'eaux distillées provenant d'alambics en cuivre. Ces eaux détruisent rapidement à 37° le complément dilué et cette action n'est pas sensiblement modifiée

([3]) Concentration optima de Cl_2Mg : 5.10^{-4} ([2]), elle assure l'activité hémolytique maxima sans influencer la conservation.

par celle de sens inverse d'ions Ca^{++} qui ne peut se manifester en présence de cuivre. Par contre, l'action nocive de ce métal est inhibée par addition, à concentration moléculaire équivalente, de ferrocyanure de K, de cystéine et, dans une moindre mesure, d'histidine. Ces substances n'ont pas d'effet rétroactif.

En conclusion de ces expériences, on peut penser que certains protéides du complément existent dans le sérum à l'état de complexes stables avec les ions Ca^{++}; ces complexes se dissocient dans un milieu sans calcium ce qui entraîne une dénaturation progressive des protéides, partiellement réversible par apport ultérieur d'ions Ca^{++}. La dénaturation est activée par des ions antagonistes tels Cu^{++} et Zn^{++}. L'importance du rôle du calcium dans l'activité du complément est renforcée par les découvertes récentes qui établissent son intervention nécessaire pour la fixation des composants 1 et 4 sur les globules sensibilisés et les complexes antigène-anticorps ([4]).

MICROBIOLOGIE. — *Structure antigénique de deux variantes culturales spontanées de* Salmonella typhi. Note de MM. **André Jude**, **Léon Le Minor** et **Pierre Nicolle** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les variantes d'irisation bleue (Bl) et d'irisation jaune (J) de *S. typhi* présentent des différences quantitatives dans leur constitution antigénique. La variante J possède peu ou pas d'antigène flagellaire et moins d'antigène Vi que la variante Bl. La teneur en antigène O semble être identique pour les deux variantes.

Dans une Note antérieure ([2]), nous avons décrit deux variantes culturales spontanées de *S. typhi* : les variantes Bl et J. Cette dernière, que nous considérons comme une forme de quiescence ou de résistance, diffère de la variante Bl par les modalités de son irisation, par la dimension de ses colonies et la longévité des bactéries. Nous avons étudié la constitution antigénique quantitative de ces deux variantes en utilisant la méthode des absorptions que nous avions antérieurement employée ([3]) et dont l'avantage est de donner des résultats plus précis et plus constants que ceux fournis par la technique des agglutinations. Les sérums qui ont servi à ces titrages ont été : un sérum spécifique O, un sérum spécifique H et un sérum Vi. Ce dernier était préparé avec une culture de la souche Ballerup cultivée à 18°. Chacun de ces sérums dont le taux-limite d'agglutination avait été déterminé pour des souches-test (O 901 pour le sérum O, Ty 2

(4) L. Levine, M. Mayer et H. Rapp, *J. Immun.*, 73, 1954, p. 425, 435 et 443.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Glénat.
(2) P. Nicolle, A. Jude et L. Le Minor, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 694.
(3) P. Nicolle et A. Jude, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2313.

pour le sérum Vi et H 901 pour le sérum H) a été absorbé par des quantités mesurées de chacune des deux variantes. Après absorption, on a déterminé le nouveau taux-limite du sérum pour la souche-test. La différence entre les taux-limite d'agglutination du sérum non absorbé et du sérum absorbé permet d'établir un pourcentage d'absorption. Si, pour la même culture ayant servi pour l'absorption, on porte en ordonnée les pourcentages d'absorption et en abscisse, suivant une représentation logarithmique, les doses correspondantes d'antigènes utilisées, exprimées en millions de germes, on peut tracer une courbe d'absorption. Cette courbe est d'allure sigmoïde. Par construction graphique, on détermine approximativement la quantité de germes donnant une absorption de 50 %. C'est la dose efficace absorbante 50 (D. E. 50) qui diminue de moitié le taux-limite du sérum non absorbé pour la souche-test. Pour permettre les comparaisons, nous avons pris comme unité d'absorption O la valeur de D. E. 50 de O 901. Pour les antigènes H et Vi, les unités choisies correspondent aux D. E. 50 de H 901 et Ty 2. Nous avons adopté un indice d'absorption correspondant à D. E. 50 souche-test/D. E. 50 souche absorbante.

Quelques-uns de nos résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

		Indices d'absorption.		
Souches.	Variantes.	O.	Vi.	H.
54.1103	J	1,00	0,08	0,08
	Bl	1,00	0,80	0,50
54.1360	J	2,00	0,15	0,08
	Bl	2,00	0,70	0,70
54.815	J	0,90	0,20	0,10
	Bl	0,90	1,70	0,30
54.1196	J	0,30	0,20	0,50
	Bl	0,30	0,50	1,00
2718	J	1,00	0,20	0,00
	Bl	1,00	0,80	0,40
54.1696	J	0,90	0,06	0,00
	Bl	0,90	0,20	0,10

Ces résultats montrent que, s'il n'existe aucune différence appréciable dans la teneur en antigène somatique O entre les variantes Bl et J, ces deux formes contiennent des quantités inégales d'agglutinogènes H et Vi. La variante J possède très peu ou pas d'antigène flagellaire spécifique et également beaucoup moins d'antigène Vi que la variante Bl. Rappelons qu'en 1935, F. Kauffmann (4) avait signalé que les formes « naines » du bacille

(4) *Z. Hyg.*, 116, 1935, p. 617.

typhique n'étaient pas agglutinées par les sérums d et Vi. Cependant, cette perte ou cette diminution de l'antigène flagellaire pour la forme J, ainsi que la diminution de l'antigène Vi, ne sont pas définitives. Nous avons déjà signalé que la variante J n'était pas stable et que, repiquée à plusieurs reprises sur milieux de culture ordinaires, elle donnait naissance à la variante Bl. Cette variation J → Bl s'accompagne de la récupération des fonctions antigéniques, momentanément déficientes. Les résultats figurant au tableau II montrent les modifications qui surviennent dans la constitution antigénique de la variante J d'une souche de *S. typhi* au moment de l'isolement et après un certain nombre de repiquages sur gélose nutritive ordinaire : augmentation des antigènes Vi et H, et maintien de la même teneur en antigène O.

TABLEAU II.

Souche.	Variantes.	Nombre de repiquages.	Indices d'absorption. O.	Vi.	H.
54.1898	J	1	1,50	0,06	0,00
		2	1,50	0,06	0,00
		10	1,50	0,50	0,80
	Bl	1	1,50	0,80	0,90
		2	1,50	0,80	0,90
		10	1,50	0,80	0,90

A 16 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Antoine Giroud** est désigné pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée générale de l'**Union internationale des sciences biologiques**, en remplacement de M. *Jacques Benoit*, précédemment désigné et empêché.

Sur la proposition de M. **Philibert Guinier**, l'Académie décide (1) de transmettre au Gouvernement le vœu ci-dessous concernant la protection de la Forêt de Fontainebleau :

« L'Académie des sciences,

« sans s'immiscer dans la discussion des motifs d'ordre technique qui peuvent déterminer le choix de l'emplacement d'une École militaire,

« considérant l'intérêt qu'offre du point de vue scientifique le massif forestier de Fontainebleau, champ d'études exceptionnel pour les naturalistes, véritable sanctuaire naturel,

« considérant que cet intérêt scientifique ne peut être maintenu qu'à la condition d'éviter tout accroissement de la fréquentation humaine et du danger d'incendie,

« considérant que, à cet égard, toute circulation de troupes et de matériel, toute manœuvre auraient des conséquences désastreuses,

« émet le vœu qu'en aucun cas, aucune partie du massif boisé de Fontainebleau ne puisse être utilisé comme terrain de manœuvre »,

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

---

(1) Comité secret du 7 février 1955.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1955

(*suite et fin*).

On the significance of Newtonian cosmology, by David Layzer. Extrait de *The astronomical Journal*. Vol. LIX, n° 7, 1954; 1 fasc. 26,5 cm.

Emission-Line profiles from expanding envelopes, by M. K. Vainu Bappu and D. H. Menzel. Extrait de *The astrophysical Journal*. Vol. CIX, n° 3, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Variable star notes american association of Variable Star observers, by Margaret W. Mayall. *R. A. S. C. Jour.* Vol. XLVII, n° 1; 1 fasc. 23 cm.

Nature. Vol. CLXXIII, 1954 : *Structure of organic crystal and molecule*, by Kathleen Lonsdale, and *Determination of Absolute configuration by Lane Photographs*, by H. Judith Grenville-Wells and Kathleen Lonsdale; 2 feuilles 21 cm.

The molecular configuration of the aliphatic Dibasic acid $C_4H_4O_6 2H_2O$, by P. Gupta, in *Journal of the american chemical Society*, 75, 1953; 1 feuille 27 cm.

La position des atomes de l'hydrogène dans la glace, par P. G. Owston, in *Journal de chimie physique*. T. L, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Extraits de *Acta Crystallographica*. Vol. VI, 1953 : *The multiple-film Technique : the Effect of Angle of Incidence on the Correlating factor*, by G. J. Bullen. Vol. VII, 1954 : *The crystal structure of* 1.3.5. *Triphenylbenzene*, by M. Shehata Farag. Vol. VII, 1954 : *Sign Determination in Crystal Structure analysis*, by K. Lonsdale and H. J. Grenville-Wells; 3 fasc. 27 cm.

Extraits de *Journal of Applied Physics*. Vol. XXV, 1954. *A graphical method of evaluating trigonometric functions Used in Crystal Structure analysis. Parts I and II*, by H. J. Grenville-Wells. 1 feuillet 27 cm.

The Principal magnetic susceptibilities of the Maleic acid molecule HOOC.HC : CH.COOH, by M. P. Gupta, in *The Physical Society*, A. Vol. LXVII, 1954; 1 feuille 26 cm.

Atomic energy and moral issues-I, by Kathleen Lonsdale, in *Atomic Energy*, A. Survey, 1954; 1 fasc. 23 cm.

Neutron Diffraction, by G. E. Bacon and K. Lonsdale, in *The Physical Society*. Vol. XVI, 1953; 1 fasc. 26 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. *Pierre Brunet* 1893-1950, par Suzanne Colnort. Paris, Presses universitaires de France, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Magellanic clouds. XIII. *Comparison of magellanic and galactic eclipsing variables*, by Henry Norris Russell, in *Proceedings of the national Academy of sciences*. Vol. XL, 1954; 1 fasc. 26 cm.

Les fonctions de Bessel et leurs applications en physique, par GEORGES GOUDET. Paris, Masson, 1954; 1 fasc. 25,5 cm.

Annales de l'Institut océanographique de Monaco. Nouvelle série. T. XXX. *Résultats scientifiques des campagnes de La « Calypso »*. I. *Campagne* 1951-1952 *en mer Rouge*. Paris, Masson, 1955; 1 vol. 28,5 cm.

Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale, organisation et activités. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 28 cm.

Faculté des sciences. *Séminaire d'algèbre et de théorie des nombres* dirigé par ALBERT CHÂTELET et PAUL DUBREIL. Septième année 1953-1954. Paris, Secrétariat mathématique, 1954; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Id. — *Séminaire Schwartz. Année* 1953-1954. *Produits tensoriels topologiques d'espaces vectoriels topologiques. Espaces vectoriels topologiques nucléaires. Applications*. Paris, Secrétariat mathématique 1954; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Colloque Henri Poincaré. Textes des conférences réunis sous la direction de PAUL BELGODÈRE, par DENISE LARDEUX. Paris, Secrétariat mathématique, 1954; 1 fasc. polycopié 27 cm.

Probleme de farmacodinamie nespecifica, por P. DANIELOPOLU. Vol. I. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Records of the geological survey of Tanganyika. Vol. I, 1951. Printed by the Government printer dar es Salaam, 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Consejo superior de investigaciones cientificas patronato « Alonso De Herrera ». *Archivos del Instituto de acclimatacion*. Vol. I. Ameria, 1953; 1 vol. 24 cm.

My nephelo-coccygia, by INIGO JONES. Brisbane, Truth and Sportsman Ltd., s. d.; 1 fasc. 21,5 cm.

Pflanzensoziologische und Bodenkundliche untersuchungen im Schweizerischen nationalpark und seinen Nachbargebieten. II. *Vegetation und Böden der Wald-und Zwergstrauchgesellschaften* (*Vaccinio-Piceetalia*), von JOSIAS BRAUN-BLANQUET, HANS PALLMANN, ROMAN BACH. Druck Lüdin Ag. Liestal, 1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Geometrie neeuclidiana, par N. MIHAILEANU. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Magellanic clouds. XI. *Survey of the Novæ*, by KARL G. HENIZE, DORRITT HOFFLEIT, VIRGINIA MC KIBBEN NAIL. XII. *Observations of a Nova in the small cloud*, by HENRY J. SMITH, in *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. XL, n° 6, 1954; 1 fasc. 26 cm.

Henri-Alexandre Deslandres 1853-1948, by FREDERICK STRATTON. Reprinted of *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*. Vol. IX, nov. 1954; 1 fasc. 25,5 cm.

Leonhardi Euleri opera omnia. Series Secunda. *Opera mechanica et astronomica*. Volumen Duodecimum. *Commentationes mechanicae ad theoriam corporum fluidorum pertinentes*. Lausanne, Orell Füssli Turici, 1954; 1 vol. 28 cm.

Bau und Entstehung der Alpen, von LEOPOLD KOBER. Wien, Verlag Franz Deuticke, 1955; 1 vol. 24,5 cm.

Institut royal météorologique. N° 15. *L'aérologie des nuages à développement vertical*, par A. DESCAMPS. N° 14. *Prévisions numériques en météorologie*, par P. DEFRISE. N° 12. *Ensoleillement et orientation en Belgique*. V. *Étude de l'éclairement lumineux naturel*, par R. DOGNIAUX.

Étude sur le statut de l'Ingénieur-géomètre allemand, par PAUL TERLINCK. Frankfurt A. M. Institüt fur angewandte Geodäsie, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Activin a Low-Molecular-Weight substance in the contractile element of muscle, by BERTIL GELOTTE. Uppsala Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1954; 1 fasc. 23,5 cm.

Studies on the failure and the settlement of foundations, by SAKURO MURAYAMA and KOICHI AKAI, in *Disaster prevention Research Institute*; *Bull.* n°8, 1954. Kyoto. University; 1 fasc. 26 cm.

Su alcuni problemi legati alla tecnica dell' analisi termica differenziale, par P. GALITELLI. M. COLA, A. ALIETTI, in *Atti Della Accademia nazionale dei Lincei*, 1954. *Memori*, Série VIII, Vol. IV. Fasc. 3. Roma, Accademia nazionale dei Lincei, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Conferenze del Seminario di matematica dell' Universita di Bari. 1. *Oscillazioni non lineari*, par DARIO GRAFFI. 2. *Il giroscopio asimmetrico soggetto a momenti interni*, par RICHARD GRAMMEL. 3. *Un viaggio attraverso il muro del suono*, par FRANCESCO G. TRICOMI. 4. *Il matematico pugliese orazio tedone*, par FRANCESCO SBRANA. Bari, Guis Laterza and Figli, 1954; 4 fasc. 27 cm.

Mémorial des sciences mathématiques. Fasc. CXXVIII. *La sommation des séries divergentes*, par MARC ZAMANSKY. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. Physique cosmique. II, III et IV. *Le magnétisme des corps célestes*. T. I. *Magnétisme solaire et stellaire. Couronne solaire et lumière zodiacale*. T. II. *Variations et origine du géomagnétisme*. T. III. *Les aurores polaires et la luminescence nocturne*, par ALEXANDRE DAUVILLIER. Paris, Hermann, 1954; 3 vol. 25,5 cm.

Encyclopédie entomologique. XXX et XXXI. *Les insectes aquatiques d'Europe*, par HENRI BERTRAND. Vol. I et II. Paris, Paul Lechevalier, 1954; 2 vol. 25,5 cm.

Mesure et traitement, par ARTHUR VERNES. Paris, Les Éditions inter-nationales, 1954; 1 vol. 20 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 FÉVRIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu le 17 novembre 1954 de M. **Émile Marchal**, Correspondant pour la section d'Économie rurale et celui de M. **Gustave Nicolas**, Correspondant pour la section de Botanique, survenu le 29 janvier 1955. Il invite l'Académie à se recueillir pendant quelques instants en signe de deuil.

Les allocutions nécrologiques d'usage seront présentées en l'une des prochaines séances, par M. **Roger Heim**, sur M. Marchal et par M. **Raoul Combes**, sur M. Nicolas.

M. **Léon Binet** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Jean Torlais intitulé : *Un physicien au siècle des lumières : l'Abbé Nollet*, 1700-1770, dont il a écrit la *Préface*, et de la *Bibliographie* dactylographiée de cet Ouvrage.

Sir **Gavin de Beer** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Archæopteryx lithographica. A Study based upon the British Museum specimen*, publié par le « British Museum (Natural history) ».

COMMISSIONS.

Sont désignés pour faire partie de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de présentation pour deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées : MM. **Arnaud Denjoy**, **Albert Portevin**, **André Danjon** pour la Division des sciences mathématiques et physiques ; MM. **Maurice Caullery**, **Léon Binet**, **André Mayer** pour la Division des sciences chimiques et naturelles.

CORRESPONDANCE.

Sir **William Lawrence Bragg**, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'heure* H *a-t-elle sonné pour le monde? Effets accumulatifs des explosions nucléaires. Précédé d'un message de Albert Einstein*, par Charles-Noël Martin.

2° Les Prix Nobel en 1953.

3° Research Committee of Tuberculosis, Japan. *Recent investigations on* BCG *vaccine*.

4° Union internationale pour la protection de la nature. *Procès-verbaux et rapports de la réunion technique tenue à Caracas, du 3 au 9 septembre* 1952, *conjointement avec la troisième Assemblée générale de l'Institution*.

5° id. *Quatrième réunion technique. Salzbourg*, 15-19. IX. 1953. *Procès-verbaux et rapports*.

6° id. *État de la protection de la nature dans le monde en* 1950. *Addendum*.

7° Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture. *Tables de composition des aliments (Minéraux et vitamines), pour l'usage international*.

8° Academia Republicii populare Romîne. *Fauna Republicii populare Romîne. Crustacea*. Volumul IV, fascicula 3. *Mysidacea* de Mihai Băcescu.

9° id. Institutul de terapeutică. *Probleme de Terapeutică*. Vol. I.

10° D. Danielopolu. *Probleme de Farmacodinamie nespecifică*. Vol. II.

11° S. Izsak. *Aspecte din trecutul medicinii romînesti*.

12° C. I. Popescu. *Conditiile de instalare a perdelelor forestiere de protectie a cîmpului în oltenia*.

ANALYSE. — *Sur le produit de composition des courants et le nombre algébrique d'intersections de deux chaînes*. Note de M. **François Norguet**, présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette Note est de généraliser la notion de produit de composition de deux courants, introduite précédemment [1], et d'en étudier quelques propriétés. Sont plus particulièrement considérés le produit de composition de deux chaînes de dimensions complémentaires, et le produit de composition dans l'espace euclidien.

1. Soient : U, V, W trois variétés orientées de classe C^∞, de dimensions

[1] *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 667.

respectives m, n, r; x, y, z des points courants de U, V, W; f une application, de classe C^∞, de $U \times V$ dans W.

Soient S et T deux courants, de dimensions respectives p et q, sur U et V.

Le *produit tensoriel* [1] $S \otimes T$, courant de dimension $p+q$ sur le produit topologique $U \times V$ de classe C^∞ et orienté, vérifie

$$d(S \otimes T) = dS \otimes T + (-1)^{m-p} S \otimes dT.$$

Généralisation de la notion de produit de composition. — Soit $S \overline{\star} T = f(S \otimes T)$ l'image par f du courant $S \otimes T$, définie si l'image réciproque par f de tout compact de W a une intersection compacte avec le support de $S \otimes T$.

Propriété 1. — Pour tout $x_0 \in U$, soient : δ_{x_0} le courant de dimension O sur U, tel que $\langle \delta_{x_0}, \varphi(x) \rangle = \varphi(x_0)$ pour toute fonction $\varphi(x)$ de classe C^∞ sur U; f_{x_0} l'application de V dans W telle que $f_{x_0}(y) = f(x_0, y)$ pour tout $y \in V$. Alors $\delta_{x_0} \overline{\star} T = f_{x_0} T$ (si ce courant existe).

Propriété 2. — $d(S \overline{\star} T) = (-1)^{m+n+r}(dS \overline{\star} T + (-1)^{m-p} S \overline{\star} dT)$. Si en particulier $p+q = r+1$, alors $dS \overline{\star} T = (-1)^{m-p+1} S \overline{\star} dT$.

2. Les variétés V et W ayant même dimension $(r=n)$, supposons que, pour tout $x_0 \in U$, f_{x_0} est une application biunivoque de V sur W, de classe C^∞ ainsi que son inverse $f_{x_0}^{-1}$. Alors, pour tout $z_0 \in W$, soit $\mathcal{C}_{z_0}$ l'application de U dans V telle que $\mathcal{C}_{z_0} x = f_x^{-1} z_0$ pour tout $x \in U$; supposons $\mathcal{C}_{z_0}$ de classe C^∞ pour tout $z_0 \in W$.

Théorème. — *Si* S *et* T *sont des chaînes vérifiant* $p+q=n$, *alors* $S \star T$ *est (s'il existe) une fonction localement sommable sur* W, *égale au nombre algébrique d'intersections de* $\mathcal{C}_z S$ *et de* T *en tout point* z *pour lequel ce nombre est défini.*

On peut démontrer ce théorème en vérifiant les axiomes du nombre algébrique d'intersections, considérés par M. de Rham [2]. Or le nombre algébrique d'intersections de $\mathcal{C}_z S$ et de T est égal [3] à $\int_V \mathcal{C}_z S \wedge T$. Il en résulte que, dans les conditions du théorème ci-dessus,

$$S \overline{\star} T = \int_V \mathcal{C}_z S \wedge T.$$

Ces conditions sont réalisées pour le produit de composition dans l'espace euclidien, considéré ci-dessous, lorsque l'une des chaînes S et T est finie.

3. Les hypothèses énoncées au début du paragraphe 2 étant conservées, soit g l'application de $U \times V$ sur $U \times W$, telle que $g(x, y) = (x, f(x, y))$. Alors :

$$(1) \quad S \overline{\star} T = f(S \otimes T) = \int_U g(S \otimes T) = \int_U (S_x \otimes 1_z) \wedge g(1_x \otimes T_y) = \langle S_x, g(1_x \otimes T_y) \rangle.$$

---

[2] G. de Rham et K. Kodaira, *Harmonic Integrals, Lectures at the Institute for Advanced Studies*, Princeton, 1950, p. 70-71.

[3] G. de Rham, *Act. Sci. et Indust.*, 1222, Hermann, 1955, p. 99-103.

(Le dernier membre est le courant qui attache à la forme $\varphi(z)$ le nombre

$$(-1)^{(m-p)(n-q)}\langle g(1_x \otimes T_y),\ S_x \otimes \varphi(z)\rangle).$$

Supposons désormais U, V, W identiques à l'*espace euclidien* R^m à m dimensions réelles, et considérons l'application $f(x, y) = x + y$ de $U \times V$ dans W. Les résultats précédents sont valables, et la relation (1) s'explicite de la manière suivante :

$$(S \overline{\bigstar} T)_z = (-1)^p \langle S_x,\ (f_x T_{j_1 \ldots j_{m-q}}(y))\, dx^{j_1} \ldots dx^{j_p}\, dz^{j_{p+1}} \ldots dz^{j_{m-q}} \rangle.$$

Utilisant des notations introduites précédemment ([1]), nous en déduisons :

$$^\star(S \overline{\bigstar} T)_z = (-1)^{pq} \langle {}^\star S_x,\ \overset{p}{\alpha}(z, x) \wedge f_x {}^\star T_y \rangle$$

puis

$$^\star(S \overline{\bigstar} T) = (-1)^{p(m-q)} ({}^\star S \bigstar {}^\star T), \qquad \text{soit} \quad S \overline{\bigstar} T = (-1)^{p+q+pq+qm} S \hat{\bigstar} T.$$

Les produits de composition $S \ast T$ et $S \overline{\bigstar} T$, seuls essentiellement différents, vérifient :

$$d(S \bigstar T) = dS \bigstar T = (-1)^{m-p} S \bigstar dT, \qquad d(S \overline{\bigstar} T) = (-1)^m dS \overline{\ast} T + (-1)^p S \overline{\bigstar} dT;$$
$$\partial(S \ast T) = \partial S \bigstar T + (-1)^{m-p} S \bigstar \partial T, \qquad \partial(S \overline{\bigstar} T) = (-1)^m \partial S \overline{\bigstar} T = (-1)^p S \overline{\ast} \partial T.$$

Supposons plus particulièrement que $p + q = m$, et que $\int_y \mathcal{T}_z S_x \wedge T_y$ est défini ([3]) pour presque toute valeur de z; alors, en utilisant des régularisations de S et T, on peut démontrer que

$$(S \overline{\bigstar} T)_z = \int_y \mathcal{T}_z S_x \wedge T_y.$$

On en déduit une démonstration directe du théorème relatif au nombre d'intersections de deux chaînes (dans R^m).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur le développement de certaines transformations linéaires en série de transformations orthogonales et de rangs finis dans un espace de Banach.* Note (*) de M. **Maurice Audin**, présentée par M. Gaston Julia.

Dans un espace de Banach, conditions de convergence des suites monotones de projections. Étant donné une transformation linéaire A et une suite $\{\lambda_n\}$ de points de Riesz ([1]) de A, condition de décomposition de A en une série de transformations orthogonales de rangs finis associées aux λ_n, à laquelle on doit ajouter une transformation ayant mêmes points singuliers que A sauf les λ_n.

1. Soit $\mathcal{E}$ un espace de Banach, et A une transformation linéaire bornée de $\mathcal{E}$ dans lui-même. Dans une Note précédente ([1]), nous avons défini les points de

(*) Séance du 7 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2221.

Riesz de A comme les points λ pour lesquels le sous-espace des vecteurs de $\mathcal{E}$ dont chacun est annulé par l'une au moins des transformations $(I-\lambda A)^n$, est de dimension finie. A chacun de ces points λ, nous avons associé une décomposition de $\mathcal{E}$ en somme directe de deux sous-espaces fermés, donc une décomposition de l'identité I en somme de deux projections orthogonales, dont l'une Q_λ est de rang fini. Si $\lambda_1 \neq \lambda_2$, Q_{λ_1} et Q_{λ_2} sont orthogonales; posant $L_\lambda = AQ_\lambda$, L_{λ_1} et L_{λ_2} le sont également.

2. Nous dirons de $\mathcal{E}$ qu'il est F-*compact* si tout ensemble borné contient une suite qui converge faiblement vers un vecteur de $\mathcal{E}$. Ce sera le cas de tous les espaces réflexifs. Si $\mathcal{E}$ est F-*compact*, il est *faiblement complet*. Nous dirons que la *suite de transformations* A_n *converge fortement* vers A si, pour chaque vecteur $\vec{x}$, $A_n\vec{x}$ converge fortement vers $A\vec{x}$.

Nous démontrons que, *si* $\mathcal{E}$ *est* F-*compact, toute suite non-décroissante de projections* P_n *bornées dans leur ensemble converge fortement vers une projection continue* P.

Soit $\mathcal{E}$ un espace faiblement complet. Une conséquence immédiate du théorème d'Orlicz ([2]) est la suivante : *Si les projections* Q_n *sont orthogonales deux à deux, et si toutes les sommes* $\sum_1^n Q_{\nu_i}$ *sont bornées dans leur ensemble quel que soit l'ensemble fini d'indices* ν_i, *alors la série* $\sum_1^\infty Q_n$ *converge fortement et commutativement vers une projection continue*.

Cette proposition est à rapprocher de l'étude faite par N. Dunford ([3]) sur les résolutions de l'identité dans les espaces faiblement complets.

3. Étant donné une suite $\{\lambda_n\}$ de points de Riesz de A, appliquons ce qui précède en posant $Q_n = Q_{\lambda_n}$. Nous dirons que la suite $\{\lambda_n\}$ est P-*semi-bornée* si les projections $\sum_1^n Q_{\lambda_n}$ sont bornées dans leur ensemble, et qu'elle est P-*bornée* si toutes les projections $\sum_1^n Q_{\lambda_{\nu_i}}$ le sont. Nous ne savons pas s'il existe des suites qui sont P-semi-bornées sans être P-bornées. Avec la terminologie de N. Dunford ([3]), une suite P-bornée $\{\lambda_n\}$ est une suite telle que les *résidus* relatifs à des ensembles du plan contenant un nombre fini des λ_n sans contenir aucun autre point du spectre de A sont bornés. Nous avons alors les résultats suivants :

1° *Si* $\mathcal{E}$ *est* F-*compact et si* $\{\lambda_n\}$ *est une suite* P-*semi-bornée de points de Riesz de* A, *alors* :

([2]) *Voir* S. Banach, *Théorie des opérations linéaires*, Varsovie, 1932.

([3]) *Pac. J. Math.*, 2, 1952, p. 559-614.

a. la série $\sum_1^\infty Q_{\lambda_n}$ *converge fortement vers une projection continue* Q;

b. la série $\sum_1^\infty L_{\lambda_n}$ *converge fortement vers* AQ, *et* $A' = A(I - Q)$ *a mêmes points singuliers que* A *à l'exception des* λ_n.

2° *Si* $\mathcal{E}$ *est faiblement complet et si la suite* $\{\lambda_n\}$ *est* P*-bornée, les conclusions précédentes subsistent, la convergence de* $\sum_1^\infty Q_{\lambda_n}$ *étant de plus commutative.*

4. On obtient des résultats intéressants lorsque la suite $\{\lambda_n\}$ comprend tous les points de Riesz singuliers de A, ou encore tous ceux qui appartiennent au disque de Fredholm de rayon R_A (4). Lorsque $R_A = \infty$, le reste A′ est une transformation sans point singulier à distance finie (ou encore, A′ est quasi-nilpotent au sens de Lorch lorsqu'on le considère comme élément de l'algèbre des transformations linéaires continues de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$).

5. Nous dirons que A est F-*compacte* lorsqu'elle donne de tout ensemble borné une image contenant une suite de vecteurs qui converge faiblement vers un vecteur. Nous démontrons la proposition suivante :

Soit $\mathcal{E}$ un espace de Banach, A une transformation F-compacte de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{E}$. *Si la suite* $\{\lambda_n\}$ *de points de Riesz de* A *est* P*-semi-bornée, on a*

$$A = A' + \sum_1^\infty L_{\lambda_n},$$

la série convergeant fortement, A′ *étant orthogonal à tous les* L_{λ_n} *et ayant les mêmes points singuliers que* A *sauf les* λ_n.

Ce théorème s'applique en particulier aux transformations compactes (ou complètement continues).

6. Donnons des exemples de suites P-bornées.

1° Plaçons-nous dans l'espace de Hilbert. Si A est symétrique, toute suite de ses points de Riesz est P-bornée, et l'on retrouve des résultats connus. Si A est compacte et non symétrique, les développements que l'on peut obtenir sont différents de ceux qui ont été donnés par E. Schmidt pour les équations de Fredholm (5).

2° Plaçons-nous dans l'espace l des suites (x_i) de nombres rendant la série $\sum_1^\infty |x_i|$ convergente. Soient $\vec{e}_n = (\delta_{in})$ et ν_i, λ_i, des suites de nombres entiers et complexes tendant vers l'infini. Considérons la transformation linéaire A définie comme il suit : on pose $A\vec{e}_{\nu_i} = (1/\lambda_i)\vec{e}_{\nu_i}$; si $j \neq \nu_i$ et s'il existe un plus

(4) M. Audin, *Comptes rendus*, 237, 1951, p. 511.
(5) E. Schmidt, *Math. Ann.*, 63, 1907, p. 433-476.

petit entier k tel que $j+k$ ne soit égal à aucun des ν_i, on pose $A\vec{e}_j = \vec{e}_{j+k}$; sinon, on pose $A\vec{e}_j = \vec{o}$. La transformation A a un rayon de Fredholm infini et la suite $\{\lambda_i\}$ de ses points de Riesz est P-bornée.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE GLOBALE. — *Groupes d'isométries et formes harmoniques décomposables.* Note de M[me] **Jacqueline Lelong-Ferrand**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'existence, sur une variété riemannienne V^N, d'un groupe d'isométries satisfaisant à certaines conditions, entraîne la décomposition des formes harmoniques invariantes de V^N. Inversement, si G est un groupe abélien, différentiable et compact, et V^n une variété riemannienne finie, la solution du problème de Dirichlet pour $G \times V^n$, convenablement métrisé, nous donne la solution d'un problème plus général pour V^n.

Soit V^N une variété riemannienne orientable de classe C^∞, portant la métrique $ds^2 = g_{AB}\,dx^A\,dx^B$ (A, B = 1, 2 ... N) et admettant un groupe infinitésimal d'isométries g à $\nu \leq N$ générateurs indépendants $X_\alpha = \xi^A_\alpha(\partial/\partial x^A)$. Soit F l'ensemble des *points fixes* de g [points où la matrice (ξ^A_α) est de rang inférieur à ν].

Posant $\omega_\alpha = g_{AB}\,\xi^A_\alpha\,dx^B$, nous obtenons les résultats suivants :

C_1. *Pour que les* ν *formes* ω_α *soient invariantes, il faut et il suffit que* g *soit abélien.*

C_2. g *étant abélien, pour qu'il existe, sur* $V^N - F$, ν *champs harmoniques linéairement indépendants de la forme* $\theta^\alpha = k^{\alpha\beta}\omega_\beta$, il faut et il suffit que l'élément linéaire de V^N puisse se réduire localement, sur $V^N - F$, à :

$$(1)\qquad ds^2 = h_{\alpha\beta}\,dy^\alpha\,dy^\beta + g_{ij}\,dx^i\,dx^j \qquad (\alpha, \beta = 1, 2 \ldots \nu;\ i, j = 1, 2 \ldots n;\ n = N - \nu)$$

les coefficients $h_{\alpha\beta}$ et g_{ij} ne dépendant que des variables x^i; et on peut alors poser $\theta^\alpha = dy^\alpha = h^{\alpha\beta}\,\omega_\beta$.

Si la condition C_2 est réalisée, l'une des formules établies précédemment [1] montre qu'une forme invariante quelconque Φ vérifie l'identité $\delta(\Phi \wedge \omega_\alpha) = \delta\Phi \wedge \omega_\alpha$; et on a d'autre part : $d(\Phi \wedge \theta^\beta) = d\Phi \wedge \theta^\beta$. On en déduit :

Théorème 1. — *Si les conditions* C_1 *et* C_2 *sont réalisées, toute forme harmonique invariante de* V^N *est somme directe de formes harmoniques pures des différents types.*

En particulier, la recherche des champs harmoniques invariants de type (p, λ) se ramène à la détermination de C^λ_ν formes invariantes $\varphi_{\alpha_1 \ldots \alpha_\lambda}$ de type $(p, 0)$ satisfaisant à :

$$(2)\qquad d\varphi_{\alpha_1 \ldots \alpha_\lambda} = 0, \qquad \delta\varphi^{\alpha_1 \ldots \alpha_\lambda} = 0$$

où l'on a posé $\varphi^{\alpha_1 \ldots \alpha_\lambda} = h^{\alpha_1\beta_1} \ldots h^{\alpha_\lambda\beta_\lambda}\varphi_{\beta_1 \ldots \beta_\lambda}$.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 268.

Si g est le groupe infinitésimal d'un groupe global G opérant sur V^N, et si V^N admet une variété de base V^n dont les x^i puissent être considérés comme un système de coordonnées locales, le système (2) peut s'interpréter sur V^n, au moyen des opérateurs $\bar{d}$ et $\bar{\delta}$ relatifs à V^n et à la métrique $g_{ij}\,dx^i\,dx^j$, sous la forme

$$(3)\qquad \bar{d}\varphi_{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}=0,\qquad \frac{1}{\sqrt{h}}\bar{\delta}(\sqrt{h}\,\varphi^{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda})=0.$$

Si V^n est compacte et orientable, on peut étudier ce système par la méthode des équations intégrales, en utilisant le noyau g_p de G. de Rham, et nous établissons ainsi que (3) admet une solution unique quand la projection harmonique de $\sqrt{h}\,\varphi^{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}$ est fixée, de sorte que le nombre de solutions linéairement indépendantes de (3) est égal à $C_\nu^\lambda b_p$, où b_p désigne le p^e nombre de Betti de V^n. Mais la forme

$$\Phi=\varphi_{(\alpha_1\ldots\alpha_\lambda)}\,dy^{\alpha_1}\wedge\ldots\wedge dy^{\alpha_\lambda},$$

engendrée par une solution de (3), n'est harmonique sur V^N que si elle est régulière sur F.

Théorème II. — *Si* V^N *admet un groupe d'isométries* G *isomorphe au tore* T^ν, *et s'il existe une variété compacte et orientable* V^n *à* $n=N-\nu$ *dimensions, orthogonale aux trajectoires de* G, *telle que* V^N *puisse être engendrée à partir de* V^n *par les opérations de* G, *alors les nombres de Betti de* V^N *sont majorés par ceux de* $T^\nu\times V^n$, *l'égalité ayant lieu si* g *est sans point fixe.*

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par A. Lichnérowicz (²) pour les variétés localement réductibles.

Application. — Soit V^n une variété riemannienne finie, portant la métrique $g_{ij}\,dx^i\,dx^j$; et soit T^ν le tore de coordonnées y^α, définies modulo 1. Les fonctions $h_{\alpha\beta}=h_{\beta\alpha}$ étant régulières sur V^n et telles que $h=\|h_{\alpha\beta}\|\neq 0$, la formule (1) définit une métrique régulière sur $T^\nu\times V^n$. La recherche des systèmes de C_ν^λ formes $\varphi_{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}$ de degré p, définies sur V^n et satisfaisant à

$$(4)\qquad d\left[\frac{1}{\sqrt{h}}h_{\alpha_1\beta_1}\ldots h_{\alpha_\lambda\beta_\lambda}\,\delta(\sqrt{h}\,h^{\beta_1\gamma_1}\ldots h^{\beta_\lambda\gamma_\lambda}\varphi_{\gamma_1\ldots\gamma_\lambda})\right]+\frac{1}{\sqrt{h}}h_{\alpha_1\beta_1}\ldots h_{\alpha_\lambda\beta_\lambda}\,\delta[\sqrt{h}\,h^{\beta_1\gamma_1}\ldots h^{\beta_\lambda\gamma_\lambda}\,d\varphi_{\gamma_1\ldots\gamma_\lambda}]=0,$$

équivaut à la détermination des formes harmoniques de $T^\nu\times V^n$. Si V^n est ouverte, les résultats établis précédemment (¹) joints à ceux de G. F. D. Duff (³) entraînent l'existence d'au moins une solution dont les valeurs limites $t\varphi_{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}$ et $n\varphi_{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}$ sont données sur ∂V^n.

(²) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1634. *Voir* aussi : *Colloque de géométrie différentielle*, Louvain, 1951, et *Conf. sem. Bourbaki*, Février, 1952.

(³) *Canad. J. Math.*, 5, 1953, p. 169-210.

Dans le cas $p=0$ le problème posé se réduit à la détermination de C_ν^λ fonctions $u_{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}$ satisfaisant à

$$(5)\qquad \frac{\partial}{\partial x^j}\left[\sqrt{gh}\, h^{\alpha_1\beta_1}\ldots h^{\alpha_\lambda\beta_\lambda} g^{ij}\frac{\partial}{\partial x^i}u_{\beta_1\ldots\beta_\lambda}\right]=0.$$

Ces équations sont les conditions d'extremum de l'intégrale

$$\mathrm{I}(u)=\int_{\mathrm{V}^n} h^{\alpha_1\beta_1}\ldots h^{\alpha_\lambda\beta_\lambda} g^{ij}\frac{\partial}{\partial x^i}u_{\alpha_1\ldots\alpha_\lambda}\frac{\partial}{\partial x^j}u_{\beta_1\ldots\beta_\lambda}\sqrt{gh}\,dx^1\wedge\ldots\wedge dx^n$$

et n'admettent qu'une solution prenant des valeurs données sur $\partial\mathrm{V}^n$.

Dans le cas où V^n est un domaine du plan euclidien, le système (5) a déjà été l'objet d'une étude directe et très complète de J. J. Gergen et F. G. Dressel [4].

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Formes discrètes linéaires et bilinéaires. Opérateurs sur ces formes, formes adjointes.* Note (*) de M. **Noël Mignot**, présentée par M. Gaston Julia.

Les notions d'adjonction et d'autoadjonction qui sont classiques pour les formes différentielles linéaires sont étendues aux formes discrètes que l'on rencontre en calcul numérique pour représenter les formes différentielles.

Une forme discrète linéaire est une expression telle que

$$\mathrm{A}(j)=\sum_{k=k_0}^{k=k_1} a_k(j)f(j+k),$$

j est un entier qui peut prendre toutes les valeurs. Les fonctions $a_k(j)$ sont des données. f est au contraire une indéterminée.

Les lois de composition

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}=\sum_k[a_k(j)+b_k(j)]f(j+k),\qquad \lambda\mathrm{A}=\sum_k\lambda a_k(j)f(j+k)$$

définissent un espace vectoriel. Une forme discrète bilinéaire est une expression telle que

$$\mathrm{A}(j)=\sum_{k,r}a_{k,r}(j)f(j+k)g(j+r)$$

des indéterminées sont f et g. Des lois évidentes définissent un espace vectoriel

---

(4) *Duke Math. J.*, **18**, 1951, p. 185-210; **19**, 1952, p. 435-440; *Trans. Amer. Math. Soc.*, **77**, 1954, 151-178.

(*) Séance du 14 février 1955.

avec les formes bilinéaires. Sur ces formes on introduit trois opérateurs définis par

$$E_f A = \sum_{k,r} a_{k,r}(j) f(j+k+1) g(j+r),$$

$$E_g A = \sum_{k,r} a_{k,r}(j) f(j+k) g(j+r+1),$$

$$E' A = \sum_{k,r} a_{k,r}(j+1) f(j+k) g(j+r).$$

On vérifie que ce sont des opérateurs linéaires permutables. Les

$$\sum_{\alpha,\beta,\gamma} c_{\alpha\beta\gamma} E_f^{\alpha} E_f^{\beta} E'^{\gamma},$$

α, β, γ entiers forment un anneau commutatif.

On appellera *forme réduite* d'un opérateur de l'anneau la forme

$$E_f^a E_g^b E'^c P(E_f, E_g, E'),$$

où P est un polynome entier tel que $P(o, o, o) \neq o$.

On dira qu'une forme bilinéaire A est une *différence exacte* s'il existe une forme bilinéaire C telle que

$$A \equiv (E_f E_g E' - 1) C.$$

On démontre que la condition nécessaire et suffisante pour que la forme bilinéaire

$$\sum_{k,r} E_f^k E_g^r [a_{k,r}(j) f(j) g(j)]$$

soit une différence exacte est qu'elle s'annule identiquement en f et g quand on y remplace E_g par $E_f^{-1} E'^{-1}$. Deux formes linéaires $L(f)$ et $M(f)$ seront dites *adjointes* si la forme bilinéaire

$$f L(g) - g M(f)$$

est une différence exacte.

Si

$$L \equiv \sum_k E_f^k a_k(j) f(j),$$

$$M \equiv \sum_r E^r b_r(j) f(j),$$

on en déduit que L et M seront adjointes sous la condition nécessaire et suffisante

$$a_{-k}(j+k) = b_k(j).$$

A la forme linéaire $L(f)$ il est possible de faire correspondre une matrice L dont les éléments seront

$$l_{\lambda,\mu} = a_{\lambda-\mu}(\mu);$$

le théorème précédent signifie que les formes $L(f)$ et $M(f)$ seront adjointes si les matrices L et M le sont. En particulier la forme sera *autoadjointe* si sa matrice est symétrique.

Enfin on peut démontrer que la condition nécessaire et suffisante pour qu'une forme soit autoadjointe est qu'elle puisse s'écrire

$$\sum_k \Delta^k[a_k(j)\,\Delta^k f(j-k)],$$

où Δ est l'opérateur de différence finie.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la compatibilité des fonctions de répartition.* Note de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le problème auquel se rapporte cette Note consiste à chercher s'il existe une fonction de répartition $F(x, y, z)$ de trois variables aléatoires X, Y, Z dont les trois fonctions de répartition marginales $F(x, y, \infty)$, $F(x, \infty, z)$, $F(\infty, y, z)$ soient données.

Par un changement de variable préliminaire, on peut se ramener au cas où X, Y, Z sont bornées et réduites. Je vais montrer que ce problème est équivalent au suivant : *connaissant les lois individuelles de trois variables aléatoires, caractériser le domaine* Ω *à* 3 *dimensions auquel appartient le point qui a pour coordonnées les trois covariances de ces variables.*

Soient en effet (Y, Z'), (Z, X'), (X, Y') trois couples de variables aléatoires admettant respectivement pour fonctions de répartition les fonctions données $F(\infty, y, z')$, $F(x', \infty, z)$, $F(x, y', \infty)$. Ces lois sont toujours compatibles. On cherche si, parmi les lois à 6 variables, il en existe une, compatible avec les données, telle que $X = X'$, $Y = Y'$, $Z = Z'$, c'est-à-dire

$$EXX' = 1, \qquad EYY' = 1, \qquad EZZ' = 1.$$

Introduisons six paramètres α, β, γ, α' β' γ' et posons

$$U = \beta Y + \gamma' Z', \qquad V = \gamma Z + \alpha' X', \qquad W = \alpha X + \beta' Y'.$$

Connaître la loi du couple (Y, Z') c'est connaître la loi de U, et réciproquement, comme le montre la considération des fonctions caractéristiques. Soit alors Ω le domaine à trois dimensions décrit par le point

$$\xi = E\,VW, \qquad \eta = E\,WU, \qquad \zeta = EUV.$$

On a, en général :

$$\xi = \beta'\gamma EY'Z + \gamma\alpha EZX + \alpha'\beta' EX'Y' + \alpha\alpha' EXX'.$$

Ω étant supposé connu, la condition de compatibilité est que, quels que soient $\alpha, \ldots, \gamma'$, les points

$$\begin{aligned}\xi &= \beta'\gamma \mathrm{EYZ} + \gamma\alpha \mathrm{EZX} + \alpha'\beta' \mathrm{EXY} + \alpha\alpha',\\ \eta &= \beta'\gamma' \mathrm{EYZ} + \gamma'\alpha \mathrm{EZX} + \alpha\beta \mathrm{EXY} + \beta\beta',\\ \zeta &= \beta\gamma \mathrm{EYZ} + \gamma'\alpha' \mathrm{EZX} + \alpha'\beta \mathrm{EXY} + \gamma\gamma'\end{aligned}$$

appartiennent à Ω.

Le domaine Ω jouit de propriétés intéressantes. C'est un *domaine convexe*. Car si F_1 et F_2 sont deux fonctions de répartition admettant pour fonctions de répartition marginales les fonctions données, il en est de même de

$$F = \lambda F_1 + \mu F_2 \qquad (\lambda > 0,\ \mu > 0,\ \lambda + \mu = 1),$$

et les covariances relatives à F sont combinaisons linéaires des covariances relatives à F_1 et F_2, dans les conditions voulues.

Si l'on désigne par u_0^2, v_0^2, w_0^2 les variances de U, V, W (variables centrées, mais non réduites), la forme quadratique

$$u_0^2 a^2 + v_0^2 b^2 + w_0^2 c^2 + 2\xi bc + 2\eta ca + 2\zeta ab$$

est non négative. Ω appartient donc au domaine Ω_0 limité par *la surface cubique*

$$2\xi\eta\zeta - u_0^2\xi^2 - v_0^2\eta^2 - w_0^2\zeta^2 + u_0^2 v_0^2 w_0^2 = 0.$$

Désignons enfin par $G(v)$, $H(w)$, les fonctions de répartition connues de v et w. Soit $\Phi(v, w)$ une fonction de répartition possible pour (V, W). M. Fréchet a montré (¹) qu'il existe deux fonctions de répartition $\Phi_1(v, w)$, $\Phi_2(v, w)$ telles que, pour tout (v, w) on ait

$$\Phi_1 \leqq \Phi \leqq \Phi_2$$

et que

$$\Phi_1 = \max[0,\ G(v) + H(w) - 1], \qquad \Phi_2 = \min[G(v),\ H(w)].$$

On en déduit facilement que $\xi = \mathrm{EVW}$ est compris entre les covariances ξ_1 et ξ_2 relatives à Φ_1 et Φ_2. Φ_1 et Φ_2 correspondent à des relations fonctionnelles non linéaires entre V et W. Si ces relations ne sont pas linéaires, on a

$$-1 < \xi_1 \leqq \xi_2 < 1,$$

En opérant d'une façon analogue sur (W, U) et (U, V), on voit que Ω appartient à un certain *parallélépipède* Ω_1.

On peut montrer par des exemples que Ω n'est en général qu'un sous-ensemble de l'intersection de Ω_0 et Ω_1. Cependant Ω a des points dans chacune des six faces du parallélépipède Ω_1. Pour le montrer, il suffit d'établir que, parmi les lois à trois variables compatibles avec les trois lois à une dimension

(¹) *An. Univ. Lyon*, 1951, section A, p. 53.

données, une au moins a par exemple pour covariance ξ_2. Une telle loi s'obtient en prenant Φ_2 comme loi du couple (V, W) et en supposant U indépendante de V et W.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Calcul de la fréquence d'oscillation d'un quartz entretenu par transistor.* Note de M. **Georges Briffod**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'influence du système d'entretien sur la stabilité d'un oscillateur a une très grande importance lorsque la mesure des temps et des fréquences est poussée à une très grande précision. Les calculs qui suivent mettent en évidence les corrections à apporter à la fréquence propre de résonance d'un quartz lorsque ses oscillations sont entretenues par un transistor.

Dans la région des caractéristiques linéaires, un transistor peut être représenté par le quadripôle suivant :

$$V_1 = z_{11} I_1 + z_{12} I_2,$$
$$V_2 = z_{21} I_1 + z_{22} I_2.$$

Si l'on effectue une contre-réaction sélective entre la sortie et l'entrée du quadripôle, le système oscille sur la fréquence privilégiée du dispositif sélectif si la condition de gain en tension $G = 1$ est satisfaite. La contre-réaction sélective est assurée par un quartz placé sur un chemin de grande impédance qui permet de le faire osciller à sa fréquence d'antirésonance

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} V_1 = z_{11} I_1 + z_{12} I_2 &= Z_E (I_3 - I_1), \\ V_2 = z_{21} I_1 + z_{22} I_2 &= - Z_S (I_3 + I_2), \\ (z_{21} - z_{11}) I_1 + (z_{22} - z_{12}) I_2 &= Z I_3, \\ G = \frac{V_2}{V_1} &= - \frac{Z_S (I_2 + I_3)}{z_{11} I_1 + z_{12} I_2}; \end{aligned}\right.$$

V_1, I_1, Z_E sont respectivement : tension, courant, impédance à l'entrée ;
V_2, I_2, Z_S sont respectivement : tension, courant, impédance à la sortie ;
I_3, Z sont respectivement : courant, impédance du cristal.

Éliminons les courants dans l'expression du gain :

$$G = - \frac{1}{Z} \, \frac{Z_S (z_{21} - z_{11}) \left[Z_S z_{12} + Z_E (z_{22} + Z_S) \right] - Z_S (Z + z_{22} - z_{12}) \left[Z_E z_{21} + Z_S (z_{11} + Z_E) \right]}{z_{11} \left[Z_S z_{12} + Z_E (z_{22} + Z_S) \right] - z_{12} \left[Z_E z_{21} + Z_S (z_{11} + Z_E) \right]}.$$

La condition d'oscillation $G = 1$ s'écrit :

$$(2)\qquad Z \left[- z_{11} + Z_E + \frac{Z_E}{Z_S} (\gamma - z_{22}) + \frac{Z_E}{Z_S^2} \Delta \right] = \Delta + Z_E \gamma + \frac{Z_E}{Z_S} \Delta$$

avec les conventions : $\Delta = z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21}$ et $\gamma = z_{11} + z_{22} - z_{12} - z_{21}$.

Dans le cas particulier de cet oscillateur, Z_E est une capacité et Z_S un circuit accordé.

$$Z_E = -\frac{j}{C_E\omega}, \qquad \frac{1}{Z_S} = j\left(C_2\omega - \frac{1}{L_2\omega}\right), \qquad \frac{1}{Z} = jC_0\omega + \frac{1}{r_1 + j\left(L_1\omega - \frac{1}{C_1\omega}\right)}.$$

Portons ces valeurs dans l'expression (2) et séparons les parties imaginaires et réelles.

1. $r \ll L_1\omega - 1/C_1\omega$. Quartz de très bonne qualité ; résistance très faible devant sa réactance.

a. le circuit oscillant est accordé très près de la fréquence d'oscillation.

$$(3) \qquad \Omega^2 = \frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0 + G_0}\right] \qquad \text{avec} \quad G_0 = C_E\frac{z_{11}}{z_{11} + z_{22} - z_{12} - z_{21}}.$$

b. le circuit oscillant est accordé sur la fréquence ω_0 voisine de ω.

$$(4) \quad \Omega^2 = \frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0 + G_1}\right] \qquad \text{avec} \quad G_1 = G_0 - C_2\frac{z_{11} - z_{21} - z_{12}}{z_{11} + z_{22} - z_{21} - z_{12}}\left(1 - \frac{1}{L_2C_2\omega_0^2}\right).$$

2. r non négligeable devant $L_1\omega - 1/C_1\omega$:

a. le circuit oscillant est accordé très près de la fréquence d'oscillation

$$(5) \quad \Omega^2 = \frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0 + G_0} - \frac{1}{G_2}\right], \qquad \text{avec} \quad G_2 = \frac{z_{11}C_E + C_0(z_{11} + z_{22} - z_{12} - z_{21})}{r[1 - C_0C_E\omega_0^2(z_{11}z_{22} - z_{21}z_{12})]};$$

b. le circuit oscillant est accordé sur la fréquence ω_0 voisine de ω

$$(6) \qquad \Omega^2 = \frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0 + G_1} - \frac{1}{G_3}\right],$$

avec

$$G_3 = \frac{z_{11}C_E + C_0(z_{11} + z_{22} - z_{21} - z_{12}) - C_2(z_{11} - z_{12} - z_{21})\left(1 - \frac{1}{L_2C_2\omega_0^2}\right)}{r\left[1 - \left(C_2\omega_0 - \frac{1}{L_2\omega_0}\right)^2 - C_0\omega_0(z_{11}z_{22} - z_{21}z_{12})\left(C_E\omega - C_2\omega_0 + \frac{1}{L_2\omega_0}\right)\right]}.$$

Dans l'oscillateur qui a été construit les variations de la fréquence en fonction du désaccord du circuit oscillant placé sur le collecteur sont données par le tableau suivant :

Δf (s/jour).............	−1,490	−1,550	−1,648	−1,656	−1,663
Capacité C_2 du C.O (pF).	636	697	819	941	1063

A noter la consommation très faible de cet oscillateur étalon. Tension de la pile : 1,3 V ; courant circulant dans le collecteur : 120 mA.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur un effet secondaire du jet d'un engin auto-propulsé* (¹). Note (*) de M. **Pierre Girardin**, présentée par M. Maurice Roy.

On examine un effet secondaire du jet sur un engin auto-propulsé animé d'une rotation $\vec{\omega}$ orthogonale à l'axe longitudinal $\vec{\xi}$ de l'engin : il apparaît une force orthogonale à $\vec{\omega}$ et à $\vec{\xi}$ dont le point d'application a une position remarquable. On suppose un écoulement solidaire en rotation de l'engin : en fait, l'entraînement n'est pas complet. Le résultat obtenu fournit une limite supérieure de l'effet considéré.

On peut appliquer le principe fondamental de la Mécanique au système S constitué par le corps de l'engin et l'ensemble des masses, utilisables à la propulsion, qu'il contient à l'instant considéré et en interaction avec lui; on doit tenir compte, pour les variations des quantités de mouvement, des transferts dus au mouvement des particules quittant le système. On supposera, pour simplifier l'exposé, que l'écoulement est continu et parallèle à l'axe $\vec{\xi}$ qui est axe de symétrie de révolution pour le système S. On utilisera les notations suivantes :

[O] trièdre de référence lié au corps de l'engin; son origine O coïncide, à l'instant considéré τ, avec le centre de gravité G de S; $\overline{GO} = x$, $x_\tau = 0$;

[G], trièdre de référence d'origine G et parallèle à [O];

M, masse totale de S; dm masse d'une tranche élémentaire $d\xi$ de S située au niveau d'un point P de l'axe, d'abscisse $\overline{OP} = \xi$; M et dm dépendent du temps;

$\int^{(S)} dm \equiv M$, $\int^{(S)} (x+\xi)\, dm \equiv 0$;

$\vec{\gamma}$ accélération de G par rapport à des axes terrestres.

Le débit μ éjecté à la vitesse w est la conséquence de l'écoulement du fluide propulseur à l'intérieur du corps. Au point P, ce fluide a un débit ρ, une vitesse v (v et w mesurées par rapport à [O]), variables avec t et ξ; il est prélevé sur la masse M, dont chaque élément (dm) apporte au débit l'accroissement $-(\partial/\partial t)(dm) = (\partial\rho/\partial\xi)\, d\xi$.

La perte de masse de l'engin fait que G se déplace par rapport à O, à la vitesse $-u = dx/dt$ qui peut être calculée en écrivant que $\int^{(S)} (x+\xi) dm$ reste nulle entre les instants τ et $\tau + dt$

$$\int^{(S)} \frac{dx}{dt}\, dm + \int^{(S)} (x_\tau + \xi)\, \frac{\partial}{\partial t}\, dm = 0$$

(*) Séance du 14 février 1955.

(¹) La présente analyse a fait l'objet, le 10 mars 1949, d'une Note intérieure non publiée de la direction des Études et Fabrications d'Armement.

d'où

$$u = \frac{1}{M}\int^{(S)} \xi \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\xi \tag{1}$$

On obtiendrait de même la dérivée du moment d'inertie transversal

$$\frac{dI}{dt} = -\int^{(S)} \xi^2 \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\xi. \tag{2}$$

Le principe fondamental s'écrit, en désignant par $[\mathcal{J}]$, $[A_r]$ et $[F_e]$ respectivement les torseurs d'inertie, des quantités d'accélération relatives à $[G]$ et des forces extérieures

$$[A_r] = [F_e] + [\mathcal{J}_e] + [\mathcal{J}_c], \tag{3}$$

d'où la relation entre les sommes géométriques

$$\vec{A}_r = \vec{F}_e - M\vec{\gamma} - 2\vec{\omega} \wedge \vec{\xi} Q_G \tag{4}$$

$\vec{\xi} Q_G$, somme des quantités de mouvement de S relativement à $[G]$ comprend le terme $\vec{\xi} M u$ de déplacement d'ensemble de $[O]$ par rapport à $[G]$ et le terme $\vec{\xi} Q_0$ de mouvement du fluide à l'intérieur du corps

$$Q_0 = \int^{(S)} v\rho \frac{\partial \xi}{v} = \int^{(S)} \rho \, d\xi = \left| \rho\xi \right|_{\rho=0}^{\rho=\mu} - \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \xi \, d\xi$$

soit, en tenant compte de (1) et en appelant L la distance de G au plan de la tranche de sortie de l'éjecteur, $Q_G = \mu L$.

D'autre part, la variation $\vec{A}_r dt$ de la quantité de mouvement se compose de deux termes : le premier correspond au système restant : $dQ_G = \mu u \, dt$ (si μ est constant); le second, à la part emportée par le jet : $\mu(u + w) dt$, $\vec{A}_r dt = \vec{\xi} \mu(w + 2u) dt$; finalement

$$M\vec{\gamma} = \vec{F}_e - \vec{\xi}\mu(w + 2u) - 2\vec{\omega} \wedge \vec{\xi}\mu L. \tag{5}$$

On peut écrire en outre l'égalité des moments par rapport à G des deux membres de (3); on a : $\mathcal{M}_G[A_r] = 0$ puisque S n'a pas de rotation par rapport à $[G]$ et $-\mathcal{M}_G[\mathcal{J}_e] = I(d\vec{\omega}/dt)$ puis, selon un calcul analogue à celui qui a fourni précédemment Q_G et en tenant compte de (2)

$$-\mathcal{M}_G[\mathcal{J}_c] = 2\vec{\xi} \wedge (\vec{\omega} \wedge \vec{\xi})\left[\int^{(S)} (x_\tau + \xi)(u \, dm + \rho \, d\xi)\right]$$

$$= 2\vec{\omega}\int^{(S)} \xi\rho \, d\xi = \vec{\omega}\left(\mu L^2 + \frac{dI}{dt}\right),$$

en définitive

$$I\frac{d\vec{\omega}}{dt} = M_G[F_e] - \vec{\omega}\mu L^2 - \vec{\omega}\frac{dI}{dt}. \tag{6}$$

Les équations (5) et (6) montrent que tout se passe, dans l'étude du mouvement absolu du système, comme si l'éjection ajoutait aux forces extérieures :

1° la force $-\vec{\xi}\mu(w+2u)\simeq-\vec{\xi}\mu w$ selon l'axe longitudinal, vers l'avant, terme principal de la poussée du propulseur;

2° le couple $-\vec{\omega}(dI/dt)$ qui s'ajoute algébriquement au couple d'amortissement aérodynamique;

3° la force $-2\vec{\omega}\wedge\vec{\xi}\mu L$ dont le moment $-\vec{\omega}\mu L^2$ joue un rôle d'amortissement identique au couple précédent. Cette force, orthogonale à l'axe longitudinal est appliquée à *mi-distance* entre le centre de gravité et la tranche de sortie de l'éjecteur. Cette propriété se justifie en remarquant que la force de Coriolis est l'équivalent d'une charge, par unité de longueur, constante ($2\omega\mu$) agissant sur la longueur L; cela résulte d'abord du fait que cette charge ($2\omega\rho$) ne dépend pas de la vitesse relative de l'écoulement et, en plus, de la propriété générale du centre de gravité, l'écoulement pouvant être considéré comme issu entièrement de ce point et possédant un débit uniforme μ tout le long de son parcours de longueur L.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Cinématique des systèmes à nombre de particules variable* (1). Note (*) de M. **Fernand Tesson**, présentée par M. Georges Darrieus.

Les lois de la Mécanique et de la Thermodynamique s'appliquent à des systèmes S^* constitués *des mêmes particules* et qui, dans le cas de milieux continus, sont délimités par une surface fluide $\Sigma^*(t)$. On étudie ici des systèmes à nombre *de particules variable*, contenues dans une surface $\Sigma(t)$ dont la position est connue à chaque instant par rapport à un repère $\mathcal{R}$. Le cas où Σ est fixe par rapport à $\mathcal{R}$ intéresse *l'autopropulsion*.

Notations. — $S(t)$, masse $M(t)$; volume : $\mathcal{V}(t)$; $\vec{n}_e$, $\vec{n}_i$, $d\sigma$, normales unitaires extérieure, intérieure, surface élémentaire au point courant Q de Σ; $d\mu_i$, $d\mu_s$, débits élémentaires de matière entrant dans Σ ou sortant de Σ en Q; ρ, masse spécifique d'un élément de volume $d\omega$ en un point P; $\vec{V}_Q$, vitesse de Q par rapport à $\mathcal{R}$; $\vec{V}_r$, vitesse de la particule passant en Q par rapport à $\mathcal{R}$, $\rho\vec{a}(P, t)$, fonction vectorielle définie à l'instant t au point P de $\mathcal{R}$; $S^*(\tau, t)$, système qui coïncide à l'instant τ avec $S(t)$; on pose

$$\vec{\mathcal{A}}(t)=\int_{\mathcal{V}(t)}\rho\vec{a}(P, t)\,d\omega,\qquad \mathcal{A}^*(\tau, t)=\int_{\mathcal{V}^*(\tau, t)}\rho\vec{a}(P, t)\,d\omega;$$

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) L'étude dynamique des systèmes S fera l'objet d'une prochaine publication.

$\vec{\Omega}$, vecteur instantané de la rotation de $\mathcal{R}$ par rapport à $\mathcal{R}_a$ (repère absolu); O, O_1 points fixes respectivement par rapport à $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}_a$.

1. On peut écrire

$$(1)\quad \begin{aligned} &\vec{\mathcal{A}}^*(\tau, \tau+dt) - \vec{\mathcal{A}}^*(\tau, \tau) \\ &= \int_{\mathcal{V}^*(\tau,\tau+dt)} \rho\vec{a}(\mathrm{P}, \tau+dt)\,d\omega - \int_{\mathcal{V}(\tau) \text{ ou } \mathcal{V}^*(\tau,\tau)} \rho\vec{a}(\mathrm{P}, \tau+dt)\,d\omega \\ &\quad - \left[\int_{\mathcal{V}(\tau+dt)} \rho\vec{a}(\mathrm{P}, \tau+dt)\,d\omega - \int_{\mathcal{V}(\tau)} \rho\vec{a}(\mathrm{P}, \tau+dt)\,d\omega\right] \\ &\quad + \int_{\mathcal{V}(\tau+dt)} \rho\vec{a}(\mathrm{P}, \tau+dt)\,d\omega - \int_{\mathcal{V}(\tau)} \rho\vec{a}(\mathrm{P}, \tau)\,d\omega \end{aligned}$$

en divisant par dt et en passant à la limite

$$(2)\quad \frac{\partial\vec{\mathcal{A}}^*(\tau, t)}{\partial t_{t=\tau}} = \frac{d\vec{\mathcal{A}}(t)}{dt_{t=\tau}} + \int_{\Sigma(\tau)} \rho\vec{a}(\mathrm{Q}, t)\left[\left(\vec{\mathrm{V}}_{\mathrm{P}} - \vec{\mathrm{V}}_{\mathrm{Q}}\right).\vec{n}_e\right]d\sigma = \frac{d\vec{\mathcal{A}}(t)}{dt_{t=\tau}} + \int_{\Sigma(\tau)} \vec{a}\,d\mu_s,$$

le dernier terme à droite constituant le « débit-massique » de $\vec{a}$ sortant de Σ et les dérivées étant prises par rapport à $\mathcal{R}$ ou $\mathcal{R}_a$ [2].

Le premier principe écrit pour S* donne pour S, avec (2),

$$\begin{aligned} \text{flux}_\Sigma\,\vec{q} + \int_\Sigma \left[(p')\vec{\mathrm{V}}_a\right].\vec{n}_i\,d\sigma + \int_\Sigma \left(\mathrm{H} + \frac{\mathrm{V}_a^2}{2}\right)d\mu_i + \int \rho\vec{\mathrm{V}}_a.\vec{\mathrm{F}}\,d\omega \\ = \frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)} \rho\left(\frac{\mathrm{V}_a^2}{2} + \mathrm{H}\right)d\omega - \int_{\mathcal{V}(t)} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{\mathrm{Ra}} d\omega \end{aligned}$$

$\vec{q}$, densité de courant thermique; $p + (p')$, tenseur des pressions; H, enthalpie; $\vec{\mathrm{F}}$, force de masse; $\int_\Sigma \left(\mathrm{U} + \frac{\mathrm{V}_a^2}{2}\right)d\mu_i$, énergie convectée à l'intérieur de $\Sigma(t)$ au sens de M. G. Darrieus.

2. (2) peut s'écrire, avec la relation classique

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} \rho\vec{a}\,d\omega = \int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} \rho\frac{\mathrm{D}\vec{a}}{dt}\,d\omega,$$

$$(3)\quad \int_{\mathcal{V}(t)} \rho\frac{\mathrm{D}\vec{a}}{dt}\,d\omega = \frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)} \rho\vec{a}\,d\omega + \int_{\Sigma(t)} \vec{a}\,d\mu_s.$$

En dérivant (3) par rapport à t et en appliquant (2) à $\mathrm{D}\vec{a}/dt$, il vient avec

---

[2] Ce résultat peut être d'ailleurs obtenu immédiatement, $\mathrm{S}(\tau+dt)$ étant constitué par les particules de $\mathrm{S}^*(\tau+dt)$ en retranchant (algébriquement) celles qui sont sorties de la surface Σ et qui ont emporté en chaque point de Σ un débit de $\vec{a}$ équivalent à $\vec{a}\,d\mu_s$.

les résultats précédents

$$(4)\qquad \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{A}}^\star(\tau, t)}{\partial t^2} = \frac{d^2 \vec{\mathcal{A}}(t)}{dt^2} + \int_{\Sigma(t)} \frac{D\vec{a}}{dt}\, d\mu_s + \frac{d}{dt}\int_{\Sigma(t)} \vec{a}\, d\mu_s \qquad \text{pour} \quad t = \tau,$$

les dérivées étant prises par rapport à $\mathcal{R}$ ou $\mathcal{R}_a$.

3. Si $G^\star(\tau, t)$ et $G(t)$ sont les centres de gravité de $S^\star(\tau, t)$ et de $S(t)$, (2) donne avec $\vec{a} = \overrightarrow{OP}$ $\left(\vec{a} = \overrightarrow{O_1P} \text{ dans la dérivation absolue}\right)$,

$$(5)\qquad M\frac{d\overrightarrow{OG^\star}}{dt} = M\frac{d\overrightarrow{OG}}{dt} - \mu_s \overrightarrow{OG} + \mu_s \overrightarrow{OG_s} = M\frac{d\overrightarrow{OG}}{dt}\, \mu_s + \overrightarrow{GG_s},$$

G_s étant le centre des débits sur Σ, défini par $\int_\Sigma \overrightarrow{OQ}\, d\mu_s = \mu_s \overrightarrow{OG_s}$.

De même avec $\vec{a} = \overrightarrow{OP}$ (4) donne (dérivation par rapport à $\mathcal{R}$).

$$(6)\qquad M\frac{d^2\overrightarrow{OG^\star}}{dt^2} = M\frac{d^2\overrightarrow{OG}}{dt^2} - \mu_s \frac{d\overrightarrow{OG}}{dt} + \frac{d}{dt}\left(\mu_s \overrightarrow{GG_s}\right) + \vec{\mu}_s V_{rsm} \qquad \text{avec} \qquad \int_\Sigma V_{rs}\, d\mu_s = \mu_s \vec{V}_{rsm}.$$

A partir de (4), on obtiendrait avec $\vec{a} = \overrightarrow{O_1P}$, $\vec{F}_e$ étant la somme géométrique des forces extérieures exercées à l'instant τ sur $S^\star(\tau, t)$ ou $S(t)$,

$$(7)\qquad M\left(\frac{d^2\overrightarrow{O_1G^\star}}{dt^2}\right)_{\mathcal{R}_a} = \vec{F}_e = M\left(\frac{d^2\overrightarrow{O_1G}}{dt^2}\right)_{\mathcal{R}_a} - \mu_s\left(\frac{d\overrightarrow{O_1G}}{dt}\right)_{\mathcal{R}_a} + \frac{d}{dt\mathcal{R}_a}\left(\mu_s \overrightarrow{GG_s}\right) + \mu_s \vec{V}_{asm},$$

$$(8)\qquad M\left(\frac{d^2\overrightarrow{O_1G}}{dt^2}\right)_{\mathcal{R}_a} = \vec{F}_e + \mu_s\left(\frac{d\overrightarrow{OG}}{dt}\right)_{\mathcal{R}} - \frac{d}{dt\mathcal{R}}\left(\mu_s \overrightarrow{GG_s}\right) - 2\vec{\Omega} \wedge \mu_s \overrightarrow{GG_s} - \mu_s \vec{V}_{rsm}.$$

4. Dans l'autopropulsion Σ est fixe ([3]) par rapport à $\mathcal{R}$ solidaire des parties métalliques de l'engin. Les relations (5), (6), (7), (8), s'appliquent au cas du statoréacteur $\left(\Sigma_i,\ \mu_i,\ G_i,\ \vec{V}_{aim}\right.$, relatifs à l'entrée, Σ_s, μ_s, G_s, $\left.\vec{V}_{asm}, \text{ à la sortie}\right)$.

On remplace $(d/dt)\left(\mu_s \overrightarrow{GG_s}\right)$ par $(d/dt)\left(\mu_s \overrightarrow{GG_s} - \mu_i \overrightarrow{GG_i}\right)$ et $\mu_s \vec{V}_{asm}$ par $\mu_s \vec{V}_{asm} - \mu_i \vec{V}_{aim}$.

Ce sont les relations obtenues par M. J. Brodin ([4]) et antérieurement par M. P. Girardin ([5]) dans un travail de base sur l'écoulement parallèle.

([3]) Sur le choix de Σ (*voir* M. Roy, *Thermodynamique des systèmes propulsifs à réaction et de la turbine à gaz*, 1947, p. 3).

([4]) Note non publiée de la Direction des Études et Fabrications d'Armement de février 1952.

([5]) Note non publiée de la D. É. F. A. du 10 mars 1949; *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 843.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la détermination des fonctions d'ondes à singularités localisées de la théorie de la double solution dans quelques cas de conditions aux limites simples.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination de fonctions d'ondes à singularités localisées s'annulant sur les limites de domaines de révolution de formes simples. Cas du corpuscule en mouvement rectiligne et uniforme le long de l'axe d'un guide d'ondes cylindrique.

Nous nous proposons ici de déterminer les fonctions d'ondes à singularités localisées représentant les corpuscules dans la théorie de la double solution de M. Louis de Broglie ([1]) lorsque ces corpuscules non soumis à l'action d'un champ extérieur sont situés à l'intérieur d'enceintes de formes simples aux limites desquelles la fonction d'ondes s'annule.

Le corpuscule au repos, localisé au point x_0, y_0, z_0 est représenté par une solution de l'équation de Gordon

$$(1) \qquad \left[\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}\right]\psi(x, y, z, t) = 0$$

de la forme $\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z; x_0, y_0, z_0)\, e^{\frac{i}{\hbar}\mu_0 c^2 (t - t_0)}$.

Pour un corpuscule à singularité polaire, posant

$$z - z_0 = r\cos\theta, \qquad x - x_0 = r\sin\theta\sin\Phi, \qquad y - y_0 = r\sin\theta\cos\Phi, \qquad K^2 = (\mu_0 c^2 - m_0^2 c^2)/\hbar^2$$

on a

$$(2) \quad u(x, y, z) = u(r, \theta, \Phi) = \left[A_{lm} J_{l+\frac{1}{2}}(Kr) + B_{lm} J_{-\left(l+\frac{1}{2}\right)}(Kr)\right] \frac{P_l^m(\cos\theta)}{\sqrt{Kr}} \cos m[\Phi - \Phi_0].$$

Dans le cas où $l = m = 0$,

$$(3) \qquad u(x, y, z) = u(r) = (A_0 \cos Kr + B_0 \sin Kr)/r.$$

μ_0 (et par suite K) est une constante arbitraire associée au potentiel quantique. A_{lm} et B_{lm} sont des constantes indépendantes, mais si l'on admet avec M. Louis de Broglie que l'équation (1) dérive d'une équation non linéaire pour laquelle les parties régulière et singulière de l'onde u sont réunies en une solution unique, les constantes A_{lm} et B_{lm} sont liées et bien définies.

Dans le cas où le corpuscule est situé à l'intérieur d'une enceinte limitée l'intervention des conditions aux limites modifie la solution précédente. Si le corpuscule est localisé au centre d'une sphère à la surface de laquelle la fonction d'onde s'annule, $(u(R) = 0)$, M. L. de Broglie a montré qu'une solution peut être obtenue à partir de (2) ou de (3) pour certaines valeurs de la constante K déterminées par les conditions

$$(4) \quad A_{lm} J_{l+\frac{1}{2}}(KR) + B_{lm} J_{-\left(l+\frac{1}{2}\right)}(KR) = 0 \qquad \text{ou} \qquad A_0\cos(KR) + B_0\sin(KR) = 0.$$

([1]) Cours professés à l'Institut Henri Poincaré, 1953-1954, 1954-1955.

Nous passerons de ce cas aux cas de corpuscules immobiles localisés dans d'autres enceintes de révolution en considérant les transformations conformes appliquant le cercle de rayon R sur les sections méridiennes des surfaces considérées, la direction de l'axe OZ selon laquelle nous supposons dirigé l'axe polaire correspondant à l'axe de révolution.

Par cette transformation, soit $W = f(\omega)$ nous ferons correspondre à $r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$ la fonction $\varphi(x, y, z)$ et à $\cos\theta$ la fonction $\chi(x, y, z)$, le point de localisation du corpuscule $S(x=y=0, z=z_0)$ correspondant au centre de la sphère. La fonction $U(x, y, z)$ à singularité localisée en S et s'annulant aux frontières du domaine considéré s'écrit alors

$$U(x, y, z) = A_{lm}\, J[_{l+\frac{1}{2}}(K\varphi) + B_{lm}\, J_{-(l-\frac{1}{2})}(K\varphi)]\, \frac{P_l^m(\chi)}{\sqrt{K\varphi}} \cos m(\Phi - \Phi_0)$$

et en particulier si $l = m = 0$,

$$U(x, y, z) = [A_0 \cos(K\varphi) + B_0 \sin(K\varphi)]/\varphi(x, y, z).$$

Appliquant cette méthode nous obtenons notamment les résultats suivants :

1° Corpuscule localisé en $S(x=y=0, z=z_0)$ à l'intérieur de la sphère de rayon R. Axe polaire orienté suivant la direction $OZ > 0$.

Posant $z = \xi \cos\eta$, $\rho = (x^2+y^2)^{1/2} = \xi \sin\eta$, $l = R^2/z_0$, la représentation conforme $W = l[(\omega - z_0)/(\omega - l)]$ donne

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(\xi, \eta) = l[(\xi^2 - 2z_0\xi\cos\eta + z_0^2)/(\xi^2 - 2l\xi\cos\eta + l^2)]^{\frac{1}{2}}$$
$$\chi(x, y, z) = \chi(\xi, \eta) = [\xi^2 - (l + z_0)\xi\cos\eta + R^2]/[(\xi^2 - 2l\xi\cos\eta + l^2)(\xi^2 - 2z_0\xi\cos\eta + z_0^2)]^{\frac{1}{2}}$$

On a alors $\varphi(R, \eta) = R$, $\varphi(z_0, 0) = 0$ d'où d'après (4), $U(R, \eta) = 0$.

2° Corpuscule localisé en $S(x=y=0, z=z_0>0)$ dans le demi-espace $z > 0$, avec la condition $U(x, y, 0) = 0$.

La transformation $W = R[(\omega - iz_0)/(\omega + iz_0)]$ donne

$$\varphi(x, y, z) = R[[x^2+y^2+(z-z_0)^2]/[x^2+y^2+(z+z_0)^2]]^{\frac{1}{2}}.$$
$$\chi(x, y, z) = [x^2+y^2+z^2-z_0^2]/[[x^2+y^2+(z+z_0)^2][x^2+y^2+(z-z_0)^2]]^{\frac{1}{2}},$$

$\varphi(x, y, 0) = R$, $\varphi(0, 0, z_0) = 0$ et (4) entraîne $u(x, y, 0) = 0$.

3° Corpuscule localisé en $S(x=y=0, z=z_0)$ entre les plans parallèles $z = +a$, $z = -a$, $(|z_0| < a)$.

La transformation $W = R\,\mathrm{tg}[(\pi/4)(\omega/a)]$ à partir de (1°) donne

$$\varphi(x, y, z) = R\left[\left(\mathrm{ch}\frac{\pi\rho}{2a} - \cos\frac{\pi}{2a}(z - z_0)\right)\Big/\left[\mathrm{ch}\frac{\pi\rho}{2a} + \cos\frac{\pi}{2a}(z + z_0)\right]\right]^{\frac{1}{2}},$$
$$\chi(x, y, z) = \left[\mathrm{ch}\frac{\pi\rho}{2a}\sin\frac{\pi z_0}{2a} - \sin\frac{\pi z}{2a}\right]\Big/\left[\left[\mathrm{ch}\frac{\pi\rho}{2a} - \cos\frac{\pi(z-z_0)}{2a}\right]\left[\mathrm{ch}\frac{\pi\rho}{2a} + \cos\frac{\pi(z+z_0)}{2a}\right]\right]^{\frac{1}{2}},$$
$$\varphi(\rho, \pm a) = R, \qquad \varphi(0, z_0) = 0, \qquad u(\rho, \pm a) = 0.$$

4° Corpuscule localisé en S, $(x=y=0, z=z_0)$, sur l'axe d'un guide d'ondes cylindriques de section circulaire de rayon $\rho = [x^2+y^2]^{1/2} = a$ avec la condi-

tion $u(a, z) = 0$. La correspondance $W = R\,\mathrm{th}[(\pi/4)(\omega/a)]$ à partir du cas (1°) donne

$$\varphi(\rho, z) = R\left[\left[\mathrm{ch}\frac{\pi}{2a}(z - z_0) - \cos\frac{\pi\rho}{2a}\right] \Big/ \left[\mathrm{ch}\frac{\pi}{2a}(z - z_0) + \cos\frac{\pi\rho}{2a}\right]\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$\chi(\rho, z) = \mathrm{sh}\left[\frac{\pi}{2a}(z - z_0)\right] \Big/ \left[\mathrm{sh}^2\frac{\pi}{2a}(z - z_0) + \sin^2\frac{\pi\rho}{2a}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

On vérifie que $\varphi(a, z) = R$, $\varphi(0, z_0) = 0$, $u(a, z) = 0$.

Si le corpuscule est animé d'un mouvement rectiligne et uniforme le long de OZ avec l'énergie W et la quantité de mouvement p, on a

$$\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z, t)\, e^{\frac{i}{h}[W(t-t_0)-p(z-z_0)]}.$$

$u(x, y, z, t)$ se déduit de (4) avec les expressions de φ et χ ci-dessous, dans lesquelles on a remplacé $z - z_0$ par son transformé de Lorentz

$$z(t) = \frac{1}{\mu_0 c}\left[\frac{W}{c}(z - z_0) - pc(t - t_0)\right].$$

5° Corpuscule localisé sur l'axe d'une ouverture circulaire $\rho \leq a$ percée dans l'écran plan indéfini $z = 0$. Dans ce cas $\varphi(x, y, z)$ et $\chi(x, y, z)$ se déduisent des fonctions φ et χ du cas ci-dessus par la transformation

$$W = a\,\mathrm{sh}\frac{\pi}{2a}\omega.$$

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Discontinuités dans les propriétés thermoélectriques de lames minces métalliques.* Note de M. **Jean Savornin** et Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

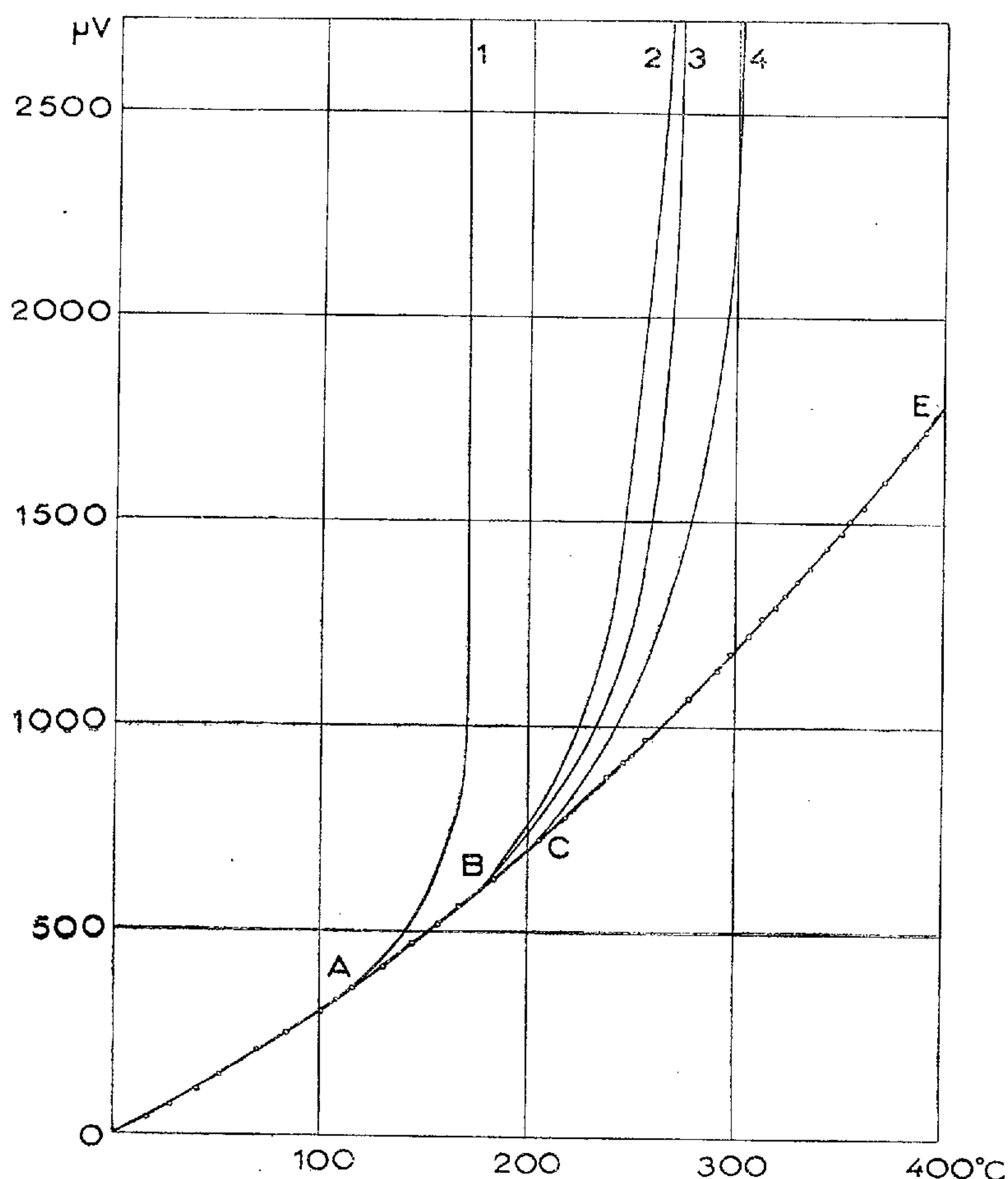
Dans un travail antérieur [1], l'un de nous avait mesuré le pouvoir thermoélectrique de couches minces d'aluminium vaporisées dans le vide, puis sorties à l'air. Ces lames avaient terminé leur évolution et présentaient des propriétés thermoélectriques indépendantes de leur épaisseur.

Nous avons repris cette étude et constaté que sur certaines lames — relativement minces — le pouvoir thermoélectrique s'écartait quelquefois brusquement de la valeur correspondant aux lames épaisses, atteignant de très grandes valeurs; les mesures devenaient difficiles et imprécises parce que la résistance du circuit augmentait simultanément. Il était normal de penser à une modification chimique (oxydation) de la lame au voisinage du contact formant « soudure » chaude; ou encore à un desserrage de ce contact (dilatation) : en effet, laissant refroidir la lame et réajustant les contacts, on retrouvait pour pouvoir thermoélectrique celui

(1) J. Savornin et G. Couchet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1608.

des lames épaisses, même au-delà de la température où s'était produit le « décrochement ».

Le fil de cuivre, qui avec la lame mince constituait le couple, a été alors remplacé dans nos mesures par un fil d'argent pur, moins oxydable, et nous avons étudié le comportement des lames d'aluminium lors de leur *premier*



chauffage, après leur sortie de la cloche où elles étaient préparées. Nous n'avons pas constaté de variation des propriétés thermoélectriques avec le temps, les lames étudiées étaient stabilisées. Par contre, le chauffage crée des modifications parfois importantes : nous les décrirons en prenant pour exemple l'une de nos lames (n° 17 *bis*, épaisseur équivalente 15 mμ environ, résistance au départ 5 060 Ω).

La figure représente pour cette lame la f. é. m. du couple Al mince/Ag en fonction de la température de la soudure chaude, la soudure froide étant ramenée à 0° par correction. Lorsque la température augmente au cours du premier chauffage, on parcourt la branche OA, où le pouvoir

thermoélectrique augmente régulièrement depuis 2,6 μV/°C environ. A partir de A (105° environ pour cette lame), la courbe monte plus rapidement et à 168° la f. é. m. augmente considérablement, atteignant plusieurs *centièmes de volt* (branche 1); en même temps, la résistance augmente. On laisse refroidir la soudure chaude, la f. é. m. diminue et redevient nulle (point o).

Un deuxième chauffage fournit la courbe OAB 2 : le point B où la montée s'amorce est ici situé plus haut que A, vers 175°. Un troisième chauffage après refroidissement a donné la courbe OAB 3, un quatrième a donné OABC 4. Nous avons tracé sur le graphique la courbe régulière OE correspondant à une lame épaisse (n° 11, épaisseur équivalente 310 mμ), en indiquant ici les pointés qui ont servi à l'établir. On voit que la lame 17 *bis* retombe très sensiblement sur cette courbe, en dehors des « décrochements ».

En règle générale, les lames d'épaisseur analogue ou un peu supérieure à celle de la lame 17 *bis* montrent lors des premiers chauffages des décrochements semblables, pour des températures souvent supérieures à 300°, quelquefois comprises entre 150 et 300°. Les paliers successifs sont atteints pour des températures en général croissantes, mais il nous est arrivé, par chauffage après une discontinuité suivie de refroidissement, d'obtenir un nouveau décrochement à une température inférieure à celle du précédent.

On peut aussi obtenir, en continuant à élever la température, le passage d'une discontinuité telle que B 3 à une discontinuité telle que C 4 sans retourner en arrière, et en retombant dans l'intervalle sur la courbe AE de l'aluminium épais. C'est cette constatation, et surtout le fait expérimental qu'une lame ayant subi un ou plusieurs décrochements et ramenée à la température ambiante fournit de nouveau ensuite des f. é. m. qui suivent *toujours* au départ la courbe AE, qui nous font difficilement croire à une modification de la lame par oxydation.

Nous nous proposons de continuer l'étude de ces discontinuités, qui rappellent les discontinuités de la conductibilité électrique déjà connues. En particulier, nous espérons pouvoir étudier la f. é. m. du couple Al mince/Ag *dans le vide même* où la lame sera formée, sans contact avec l'air.

THERMOÉLECTRICITÉ. — *Force électromotrice et pouvoir thermoélectrique du couple aluminium-argent.* Note (*) de M. **André Aron**, transmise par M. Louis Néel.

Ce couple a été préparé par vaporisation, dans le vide [sur mica ([1]) ou sur verre pyrex], d'argent pur et d'aluminium pur (99,99 %) ou commer-

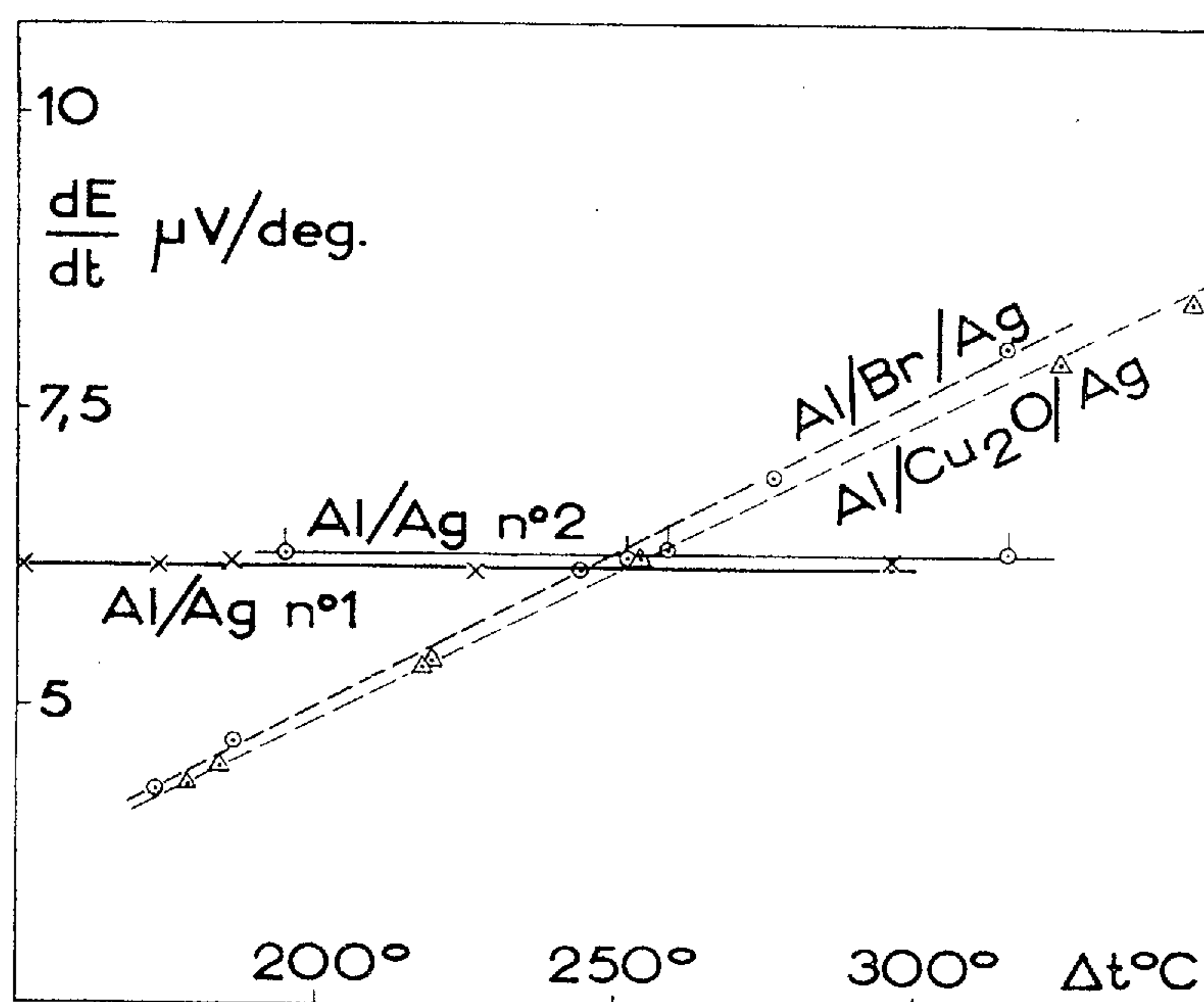
(*) Séance du 14 février 1955.

([1]) A. Aron, *Archives originales du C. N. R. S.*, n° 343, 1954.

cial, en dépôts relativement épais, de résistance électrique avoisinant 1 Ω.

La moyenne des valeurs du pouvoir thermoélectrique entre 150 et 380° C mesuré à la pression atmosphérique (la température étant croissante), est 5,5 μV/°C, en très bon accord avec les résultats moyens de W. M. Latimer ([2]), entre 300 et 400° C, relatifs aux couples constitués par des fils d'aluminium et d'argent; mais j'ai obtenu, à 7 exceptions près (sur 43 déterminations), une augmentation linéaire de la force électromotrice en fonction de la température, après un premier chauffage (jusqu'à une température comprise entre 300 et 380° C), alors que Latimer obtient une variation parabolique au-dessous de 300° C (sans la mentionner).

Tous les couples que j'ai réalisés ont manifesté une évolution thermique très nette, provenant vraisemblablement de modifications structurales ([3]), ([4]), consistant en un abaissement variable de la force électromotrice, pouvant atteindre 400 μV sans modification appréciable du pouvoir thermoélectrique (les droites représentatives avant et après la première élévation de température étant sensiblement parallèles).



Cet abaissement subsiste dans les 7 cas où la force électromotrice E cesse d'être fonction linéaire de la température. La fonction $E = f(t)$ (où t est la température en degrés Celsius) est alors de la forme $E = kt^2 +$ const., sauf

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2140.

([3]) H. Gottsche, *Z. Physik*, 134, 1953, p. 504-516.

([4]) W. Koster et T. Braumann, *Z. Metallk.*, 43, 1952, p. 193.

une exception. Les valeurs de k sont comprises entre 0,0135 et 0,0078; moyenne : 0,0103.

Le fait que la forme parabolique de la courbe ne se manifeste, lorsque l'aluminium et l'argent sont condensés de leurs vapeurs dans le vide, que dans 6 cas exceptionnels, conduit à incriminer, ainsi que dans les expériences faites avec des fils, la présence d'impuretés à la surface de contact Al/Ag. En effet, par attaque, au moyen de la vapeur de brome à la pression atmosphérique, de la zone de contact Al/Ag constituant la soudure chaude, j'obtiens encore une augmentation parabolique ($k = 0,0125$) au-dessous de 300° et il en est de même par interposition de Cu_2O dans le vide entre Al et Ag : $k = 0,0120$; 0,0122; 0,0125 (moyenne : 0,0122) ainsi que de $PbCl_2$ ($k = 0,0122$). Le pouvoir thermoélectrique augmente donc de 3,6 à 7,5 μV par degré en moyenne entre 150 et 300° C, valeurs très supérieures à celles de Latimer (relatives aux fils Al/Ag) (*fig.* 1).

Une première variation parabolique, avant tout chauffage préalable, s'observe dans 4 cas (moyenne : $k = 0,0125$) ainsi que pour les trois couples que j'ai constitués par de l'aluminium massif (tôle d'aluminium pur 99,99% ou papier d'aluminium commercial) et de l'argent pur, déposé comme précédemment par vaporisation dans le vide ($k = 0,0086$ en moyenne).

J'obtiens encore une première variation approximativement parabolique en interposant de l'antimoine par condensation dans le vide ($k = 0,0098$ en moyenne).

Des précisions seront données dans une publication ultérieure concernant l'effet d'interposition et les actions chimiques.

RAYONS X. — *Nouvelle détermination des fréquences d'absorption* K *du cæsium* (55) *et du baryum* (56). Note de M. **Pierre Callon**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur a procédé à la mesure des discontinuités d'absorption K des éléments 55, cæsium, et 56, baryum, afin de corriger des résultats déjà anciens et d'accroître la cohérence avec les valeurs plus récentes concernant leur spectres d'émission K et L.

Les discontinuités K de cæsium et du baryum avaient été mesurées par de Broglie, Siegbahn, Duane et Leide (1925) [1]. Les valeurs données différaient sensiblement entre elles, et les résultats avaient été obtenus en prenant les éléments sous une forme chimique différente de celle employée lors de la détermination des autres spectres d'absorption ou d'émission K et L. C'est donc pour corriger les valeurs adoptées jusqu'ici et procéder à la détermination de nouvelles valeurs avec des corps pris

(1) Leide, *Dissertation*, *Lund*, 1925.

dans un état chimique analogue à ceux sur lesquels avaient été déterminés les autres spectres X [2], [3] que j'ai effectué ce travail.

Ces mesures entrent dans le cadre des travaux du laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris où se poursuit la tâche de préciser la table des longueurs d'onde d'émission et d'absorption X [4].

Comme les auteurs ayant déterminé les autres émissions et absorptions X des corps considérés, j'ai pris ces éléments sous la forme de sulfate pour le cæsium, et de monooxyde pour le baryum en vue de la fabrication des écrans d'absorption. Le composé de baryum choisi donne lieu à une préparation spéciale; il m'a fallu procéder à la réduction du nitrate de baryum à 1100° C sous atmosphère d'azote; le monooxyde obtenu doit être utilisé immédiatement.

L'appareil dispersif que j'ai employé est un spectrographe à focalisation par transmission. J'ai utilisé un cristal de mica courbé suivant un rayon de 40 cm. Les spectres d'absorption à étudier furent obtenus à l'aide des plans réflecteurs $(\bar{4}02)$ de ce cristal, les plans $(\bar{2}01)$ fournissant les raies d'émission prises comme références.

La tension expérimentale de 75 kV m'a donné des spectres bien contrastés, facilement mesurables. Les épaisseurs des écrans absorbants, calculées au moyen de la méthode de Sandström, donnèrent effectivement le contraste optimum sur les clichés obtenus. Il fallut prendre un soin tout particulier à la réalisation de ces écrans, afin de les rendre homogènes, à cause de leur grande épaisseur (100 mg/cm^2 environ).

Les spectres obtenus furent étudiés au moyen d'un comparateur et d'un microphotomètre. Les résultats sont donnés à 0,07 uX près. Je donne à titre indicatif dans le tableau ci-joint les valeurs des niveaux d'énergie K des éléments considérés. Ces niveaux ont été calculés en utilisant la fréquence de la discontinuité L_{III} comme absorption de référence, et les fréquences d'émission K [2], [3].

	λ(uX).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Énergie (eV).
		Cæsium.		
Abs. K SO_4Cs_2 (nouvelle valeur).....	343,8$_0$	2650,5$_5$	51,50	–
Abs. K alun (ancienne valeur)........	344,04	2648,73	51,46	–
Niveau K........................	–	2650,3	51,48	35 978
		Baryum.		
Abs. K BaO (nouvelle valeur).......	330,3$_5$	2758,5$_1$	52,50	–
Abs. K Cl_2Ba (ancienne valeur)......	330,70	2755,58	52,49	–
Niveau K........................	–	2757,6	52,50	37 434

(2) E. Ingelstam, *Nov. Act. Soc. Sc. Ups.*, (4), n° 5, 1926.

(3) Kellstrom et Ray, *Arkiv Mat. Astr. Fysik.*, 24 B, n° 13, 1934.

(4) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Constantes sélectionnées*, Paris, 1947.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude morphologique des traces* $^{12}C_6$ *dans les émulsions nucléaires*. Note (*) de MM. **Pierre Cüer, Jean-Pierre Lonchamp** et Mlle **Christiane Gegauff**, présentée par M. Francis Perrin.

En vue de confirmer notre mécanisme sur la variation d'épaisseur des traces de noyaux lourds, nous étudions des traces $^{12}C_6$ de 120 MeV. Sur une trace « moyenne » on observe : un accroissement rapide d'épaisseur jusque vers 45 μ, un accroissement plus lent jusqu'à 140 μ et peut-être au delà. La notion expérimentale de « longueur d'amincissement » telle qu'elle a été admise jusqu'ici est remise en question.

Après avoir proposé (1), (2) un mécanisme destiné à rendre compte des variations d'épaisseur des traces dans les émulsions nucléaires, nous avons entrepris un travail expérimental permettant de confirmer ce mécanisme. L'amincissement des traces des noyaux « lourds » ($Z > 2$) y était attribué à la variation de la densité spatiale, des électrons secondaires plutôt qu'à la seule variation de charge du noyau comme Freier et coll. (3) l'avaient proposé.

Confirmant notre suggestion, l'examen des traces de fission dans les émulsions courantes ne nous avait pas montré d'amincissement malgré une sensible variation de Z. Nous avons cherché un exemple de particule dont le Z reste constant dans un large domaine et qui présente néanmoins une variation d'épaisseur explicable uniquement par émission électronique. L'étude a été faite sur des traces $^{12}C_6$ de 120 MeV dans une émulsion G_5^* (4) la plaque contenait en outre des traces α de même $H\rho$.

Les traces observées sous fort grossissement sont microphotographiées, la mosaïque est calquée, l'agrandissement du calque est projeté sur du bristol dans lequel la trace est découpée. La photographie dans les mêmes conditions d'une échelle objectif permet un étalonnage direct. On atteint un grossissement d'environ 16000. Les traces sont sectionnées en portions de 5 μ. La surface projective moyenne est déterminée par pesée; la sensibilité de la balance (1/10e de milligramme) est largement suffisante. Dans le cas d'une trace individuelle l'amincissement terminal est nettement observable mais les fluctuations statistiques sont très grandes en raison de la faible longueur du tronçon examiné, ces fluctuations peuvent masquer l'allure générale de la variation. Il faut des tronçons d'au moins 20 μ pour se rendre compte de cette allure; en général, on note une augmentation rapide de surface dans les 80 premiers μ suivie d'une augmentation bien plus lente.

(*) Séance du 14 février 1955.

(1) P. Cüer et J.-P. Lonchamp, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 70.

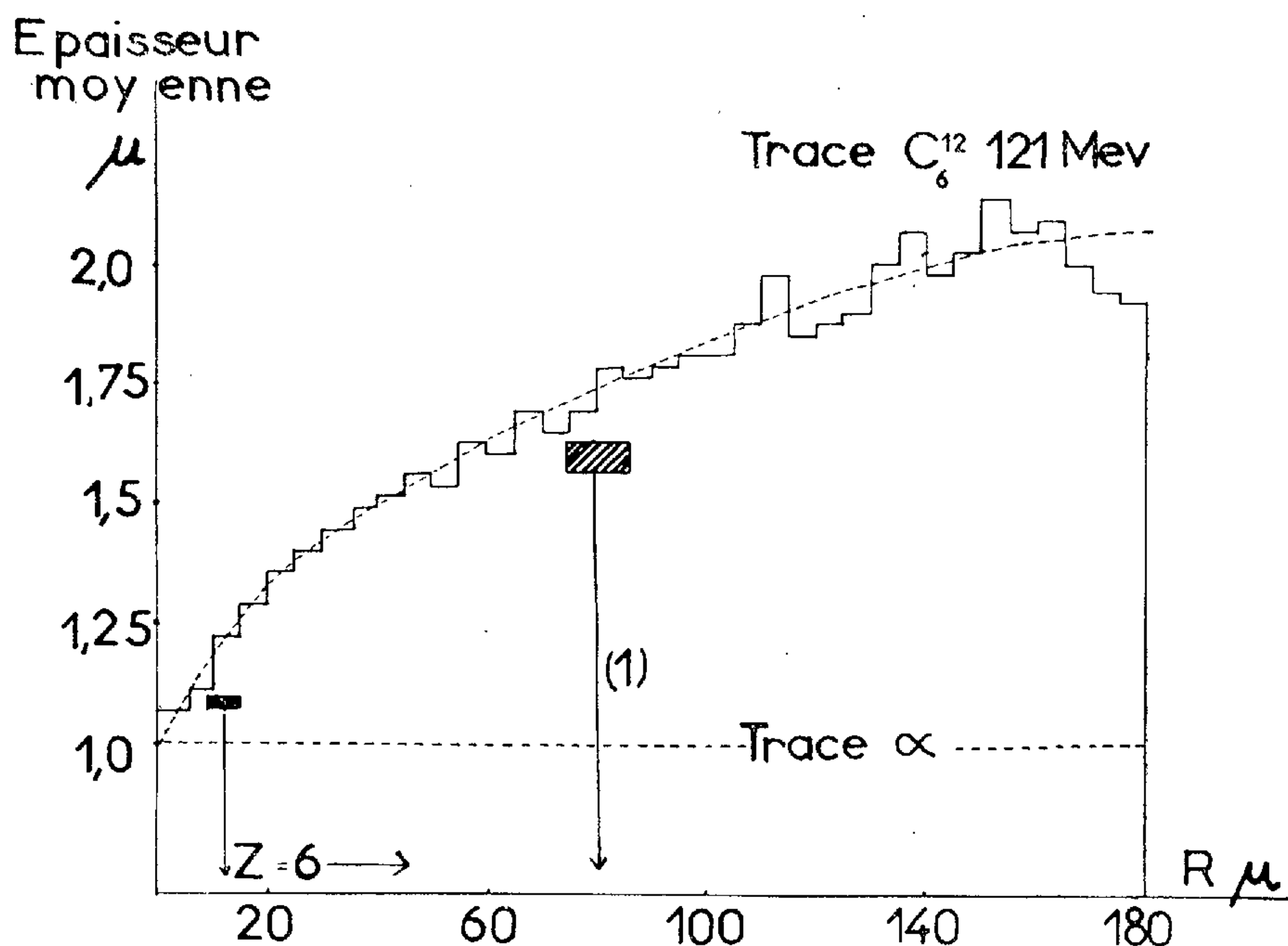
(2) J.-P. Lonchamp, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 433.

(3) P. Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney et F. Oppenheimer, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1818.

(4) Exposée à Berkeley par le professeur W. H. Barkas.

(5) J.-P. Lonchamp, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 877.

On a examiné de la même façon une cinquantaine de traces en vue de déterminer la variance des fluctuations. Ceci nous permet de reconstituer une « trace moyenne » seule utilisable pour l'interprétation théorique des résultats. Ces résultats sont reproduits (*fig.* 1) pour les tronçons de 5 μ. On remarque un accroissement rapide de surface jusque vers 45 μ (1 % par μ); un accroissement plus lent entre 45 et 140 μ (0,3 % par μ). Il est difficile de reconnaître si cette augmentation lente se prolonge au-delà de 140 μ, seule l'étude de traces de ^{12}C d'énergie supérieure pourrait trancher ce point.



(1) Début de l'amincissement apparent pour un observateur moyen.

Ces résultats sont en désaccord avec les idées communément admises jusqu'à ce jour. Freier et coll. ([3]) et à leur suite Hoang et D. Morellet ([5]) postulent l'existence d'une longueur d'amincissement bien définie fonction de la charge Z de l'ion lourd. Dans le cas de $^{12}C_6$ la charge de l'ion cesse d'être 6 pour des énergies de l'ordre de 15 ± 5 MeV, ce qui correspond à un parcours de 11 ± 4 μ ([6]). Le phénomène de capture d'électrons entraînant la décroissance de la charge et de l'ionisation ne peut donc absolument pas expliquer à lui seul les variations d'épaisseur observées. L'opinion qu'il existait une longueur d'amincissement bien définie a pu s'accréditer à partir de l'observation visuelle des traces. L'œil n'est guère sensible à des variations lentes d'épaisseur.

([5]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 695.

([6]) J.-P. LONGCHAMP, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 89.

Nous avons examiné ce dernier point dans le cas d'une trace fictive à bord rectiligne dont la largeur varie proportionnellement à celle de notre trace $^{12}C_6$ « moyenne ».

Une vingtaine de personnes non averties ont situé le début de l'amincissement à $\sim 80\ \mu$ à partir de l'extrémité. En déterminant la pente moyenne de tronçons successifs de $20\ \mu$ on obtient la séquence en pour-cent : 16, 8, 7,5, 6, 3,5, 4, 1 et 1,5. On en déduit que dans ce cas l'œil est sensible à une variation d'épaisseur se traduisant par une pente d'au moins 6 %. Dans le cas d'une trace réelle cette dernière valeur constitue une limite inférieure en raison des importantes fluctuations statistiques de l'épaisseur et du contour très irrégulier des traces, ce qui tend à masquer les variations et rendent très subjectives les « pointés » d'épaisseur.

Une trentaine de traces α se trouvant dans la même région de l'émulsion ont été étudiées par la même méthode. Les fluctuations d'épaisseurs des sections de $5\ \mu$ sont purement statistiques autour d'une valeur moyenne. D'une trace à une autre, dans la même émulsion, on peut observer des valeurs assez différentes de l'épaisseur moyenne, les fluctuations extrêmes atteignent 15 %. La valeur trouvée pour l'épaisseur moyenne est de $1,0\ \mu$.

L'ensemble de ces résultats oblige à remettre en question la notion même de « longueur d'amincissement ». Nous comptons montrer dans un prochain travail que notre mécanisme déjà suggéré (1), (2) basé sur la densité spatiale des électrons permet d'interpréter les faits expérimentaux connus.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Une loi expérimentale, approchée mais simple, pour l'énergie de désintégration α des radioéléments lourds.* Note de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Francis Perrin.

Lorsqu'on porte en ordonnée la valeur E de l'énergie de désintégration d'un émetteur α, en fonction du nombre de masse A porté en abscisse, il est bien connu que les points figuratifs des divers isotopes de chaque élément chimique de nombre atomique Z se répartissent sensiblement sur des droites (1). Ce qui ne l'est pas, à ma connaissance, c'est que les points figuratifs des divers isotones possédant un même nombre N de neutrons en font autant et que ces deux systèmes de droites sont sensiblement symétriques par rapport à la droite $A = 230$. Ce premier résultat conduit en particulier à se demander si la couche nucléaire bien connue pour $N = 126$ possède une symétrique pour $Z = 230 - 126 = 104$.

---

(1) I. Perlman, A. Ghiorso et G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 26. On y trouvera une bibliographie de la question.

Conjecture d'une couche nucléaire protonique pour $Z = 104$. — *Les divers isotopes de l'élément chimique encore inconnu* $Z = 104$ *jouiront-ils de propriétés aussi exceptionnelles que les différents isotones possédant le nombre « magique »* $N = 126$ *neutrons ?*

De plus, l'existence du deuxième système de droites $N = \text{const.}$ conduit, par une propriété tangentielle caractéristique, au fait que toutes les droites $Z = \text{const.}$ ou $N = \text{const.}$ sont tangentes à une même parabole. Mieux encore, considérant le plan (A, E) comme projection de l'espace (Z, N, E), les deux systèmes de droites peuvent être considérées comme les projections des génératrices rectilignes d'un *paraboloïde hyperbolique équilatère*. Ce fait remarquable conduit à une loi d'une grande simplicité :

Exprimée en MeV *l'énergie* E *de désintégration* α *d'un radioélément, en fonction de ses nombres constitutifs* Z *et* N *de protons et neutrons est donnée par la loi :*

$$E = 9 - \frac{N - 128}{6}\,\frac{102 - Z}{6}$$

dans tout le domaine de la carte nucléaire limité inférieurement par $Z = 84$ et $N = 128$.

Il se peut que l'acquisition de nouvelles données expérimentales oblige à limiter le domaine supérieurement aussi ; mais certainement plus loin que $N = 230 - 84 = 146$ car déjà les points figuratifs pour $N = 147$ et $N = 148$ s'intègrent fort bien au schéma d'ensemble.

Dans la formule, 9 MeV représente en chiffre rond la plus grande valeur de E expérimentalement décelée, ceci pour Po^{212} et At^{213} possédant justement $N = 128 = 2^7$ neutrons. $Z = 102$ est le symétrique de $N = 128$ par rapport à $A = 230$. Quant au dénominateur 36, sa forme simple $2^2 \times 3^2$ est purement fortuite puisque la valeur dépend de l'unité choisie pour exprimer E ; mais elle est commode pour l'évaluation numérique rapide de E en fonction des entiers Z et N, d'autant que $N - 128$ et $102 - Z$ ne dépassent guère 20 dans la région considérée. On peut difficilement imaginer forme plus simple pour la fonction E des deux variables Z et N qu'un produit de deux expressions linéaires ne faisant intervenir que des nombres entiers inférieurs à 30.

Malgré cette extraordinaire simplicité, la loi présente avec l'expérience un accord très satisfaisant : pour chacune des 88 valeurs expérimentales de E consignées dans la plus récente « table des isotopes » [2], l'erreur relative ne dépasse pas 1 % dans le quart des cas ; dans un autre quart, il ne dépasse pas 2,5 % ; 4 % dans un troisième ; et dans le dernier quart, il n'atteint jamais 9 %.

---

(2) J. M. Hollander, I. Perlman et G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 469.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la déshydratation du phosphate bicalcique.* Note de M. **André Boullé** et M[lle] **Marcelle Dupont**, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans une Note antérieure (¹), l'un de nous a décrit les observations suivantes relatives à la déshydratation du phosphate bicalcique hydraté $PO_4HCa\,2H_2O$:

1° Les courbes de thermobalance indiquent que lors d'un chauffage à l'air le départ de l'eau a lieu en plusieurs étapes de 100 à 235°, température à laquelle le phosphate anhydre ne se décompose que lentement pour donner le pyrophosphate $P_2O_7Ca_2$.

2° L'examen des spectres X de poudres révèle des variations d'intensité de certaines raies parmi les plus intenses caractérisant le phosphate hydraté; il avait paru que ces variations étaient dues à un début de déshydratation.

Nous avons entrepris une nouvelle série d'expériences, en utilisant du phosphate bicalcique préparé par diverses méthodes :

1° Action de PO_4H_3, sur un lait de chaux comme dans notre précédente étude, mais en faisant varier différents facteurs : concentration du lait de chaux (2,8 à 14 g Ca O par litre), excès d'acide par rapport à la quantité théorique, durée (3 à 48 h) et vitesse d'agitation, mode d'introduction des réactifs.

2° Précipitation de solutions de phosphate monocalcique (à 1,42 et 4,5 g P_2O_5 par litre) par de l'eau de chaux, de l'ammoniaque, de l'acétate de sodium, etc.

3° Précipitation d'une solution de phosphate disodique par le chlorure de calcium (méthode du Codex).

Tous les produits ont subi une quadruple analyse : chimique, microscopique, thermogravimétrique et cristalline (diagrammes X de poudres). Les principaux résultats sont les suivants :

1° La composition est toujours très voisine de celle correspondant à la formule $PO_4HCa\,2H_2O$, légèrement plus basique parfois.

2° L'aspect des cristaux (forme, dimension, agglomération) est très varié; d'une manière générale, les produits ne sont pas homogènes sauf si l'on effectue avec précaution la précipitation du phosphate monocalcique par l'ammoniaque (phosphate n° 14) et surtout par l'eau de chaux (phosphate n° 5). Nous donnons à titre d'exemple les clichés relatifs au produit du Codex (*fig.* 1) et au produit n° 14 (*fig.* 2); dans un cas les cristaux sont très petits et d'aspect neigeux, dans l'autre, il y a formation de grandes lamelles très minces.

3° Les courbes de thermobalance (vitesse de chauffe 150° par heure) indi-

(¹) Boullé, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1617.

quent que la déshydratation débute dès 100°, ralentit nettement de 160 à 180°, devient très rapide ensuite et se termine vers 230°. Mais à $t \leq 180°$, la quantité d'eau éliminée et la vitesse de déshydratation sont très variables; les pertes s'échelonnent de 2,4 % (produit n° 14) à 10,2 % (produit Codex).

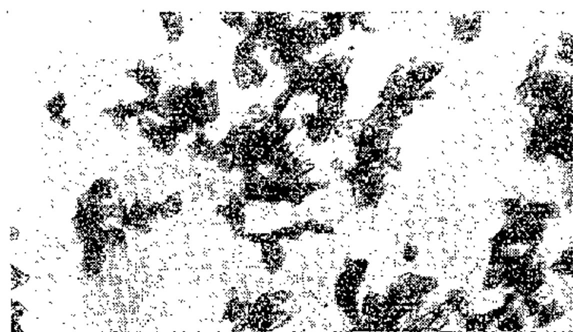


Fig. 1.

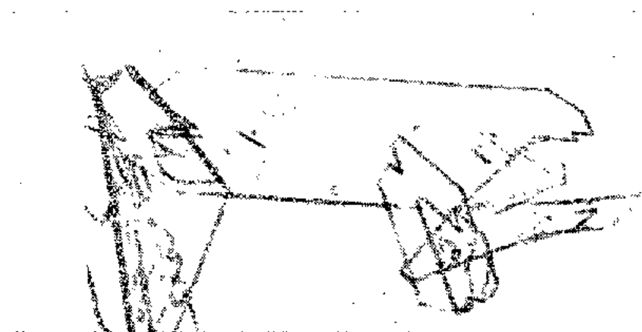


Fig. 2.

D'autre part, le semi-palier qui s'étend de 160 à 180° est parfois très peu marqué : cas du produit n° 5 signalé ci-dessus comme particulièrement homogène.

La pulvérisation favorise l'élimination d'un pourcentage plus élevé d'eau avant 180° (9,4 % au lieu de 3,7 % pour un produit préparé par action de PO_4H_2 sur un lait de chaux).

4° Les spectres X de poudres (rayonnement monochromatique K_α du cuivre) des différents échantillons présentent les mêmes raies, mais certaines ont des intensités très variables avec l'origine du produit (*fig.* 3) à condition de prendre soin de ne pas briser les cristaux au cours des manipulations. Il suffit de soumettre les échantillons à un broyage, même peu poussé, pour que les raies repérées dans les spectres précédents apparaissent avec une intensité maximum (*fig.* 4).

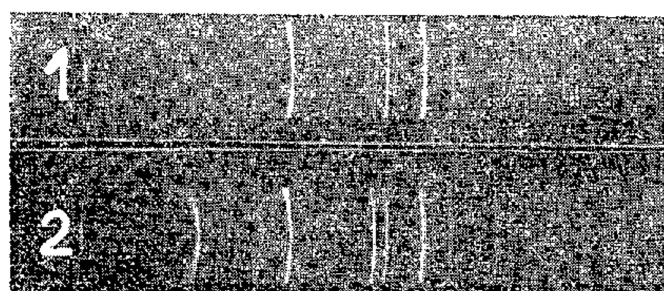


Fig. 3.

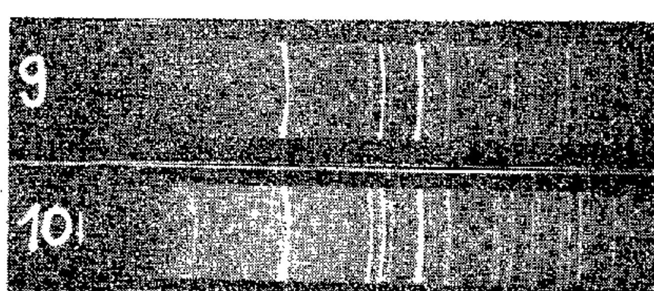


Fig. 4.

Fig. 3. — N° 1 : Codex; N° 2 : $PO_4H_3 + Ca(OH)$.
Fig. 4. — N° 9 : Produit brut; N° 10 : Produit pulvérisé.

Nous pouvons donc conclure que le mode de préparation influe sur la cristallisation du phosphate bicalcique hydraté. De plus l'emploi d'un lait de chaux dont l'attaque est progressive ne permet pas d'obtenir des produits homogènes et ne s'effectue pas dans des conditions très reproductibles; au contraire à partir d'une solution de phosphate monocalcique,

il est possible, en ajoutant lentement le réactif, de maintenir la solution limpide avant que la précipitation débute; les produits recueillis sont alors plus homogènes.

Il apparaît normal d'attribuer, au moins en partie, à ces différences de morphologie des cristaux, les tracés divers des courbes de thermobalance au-dessous de 180° et les variations d'intensité de plusieurs raies des diagrammes X. En particulier nous envisageons que le mode d'accolement des cristaux doit être tel que certaines interférences sont affaiblies, parfois même disparaissent; une pulvérisation d'ailleurs peu poussée, en détruisant les agglomérats, entraîne le rétablissement de l'intensité maximum des raies correspondantes.

THERMOCHIMIE. — *Étude de la décomposition des hydrates d'alumine par analyse enthalpique différentielle*. Note (*) de MM. **Charles Eyraud, Roland Goton, Yves Trambouze, Tran Huu The** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Si l'analyse thermique différentielle apporte d'utiles indications sur les évolutions chimiques des hydrates d'alumine au cours de chauffages progressifs ([1]), ces informations demeurent qualitatives. Même étayées par les mesures thermogravimétriques et cinétiques correspondantes ([2]), elles ne peuvent être raccordées aux données thermochimiques obtenues par calorimétrie ([3]) ou par étude des équilibres ([4]). Les réactions sont en effet très sensibles aux conditions expérimentales. Non seulement le programme de température influe fortement, mais l'inhibition par la vapeur d'eau exerce des effets qui dépendent, entre autres, de la configuration de l'échantillon, de celle de l'enceinte, de la pression et du débit des gaz. La reproductibilité de conditions expérimentales identiques est toujours très ardue et si elle n'est pas satisfaite, les résultats diffèrent d'un essai à l'autre.

Pour surmonter cet obstacle, nous avons cherché à perfectionner les méthodes expérimentales d'étude du solide minéral de manière à obtenir simultanément au cours d'un même essai plusieurs indications quantitatives sur les évolutions étudiées, l'une des données recueillies étant la thermicité des réactions à chaque instant. Un premier pas dans cette voie a été franchi par l'un de nous ([5]) en associant l'analyse thermique différentielle à la calorimétrie.

(*) Séance du 14 février 1955.

([1]) Y. Trambouze, Tran Huu The, M. Perrin et M. V. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 425.

([2]) C. Eyraud, R. Goton et M. Prettre, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1028.

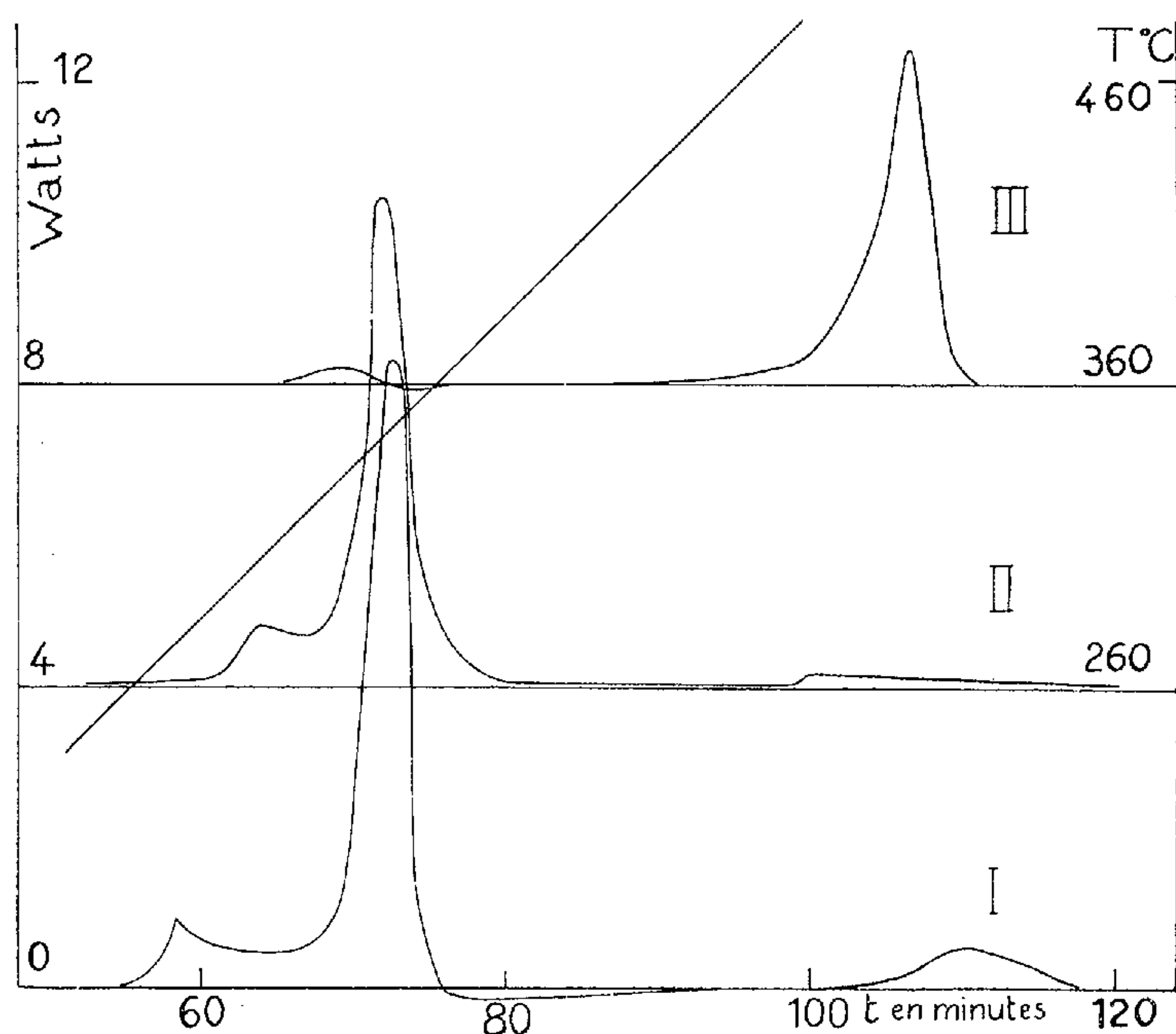
([3]) Von R. Fricke et B. Wullhorst, *Z. Anorg. Chemie*, 205, 1932, p. 135.

([4]) Huttig et Wittgenstein, *Z. Anorg. Chem.*, 171, 1928, p. 323; 187, 1930, p. 1; Funaki et Uchimara, *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1952, p. 51.

([5]) C. Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 897.

La présente Note résume les informations obtenues par cette nouvelle méthode, l'analyse enthalpique différentielle, pour les trois variétés cristallisées usuelles des hydrates d'alumine. Cette étape franchie, un second pas a consisté à combiner la thermogravimétrie sous pression réduite à l'analyse enthalpique différentielle, travail qui fera l'objet d'une prochaine publication.

Les courbes I à III de la figure 1 caractérisent la déshydratation d'une hydrargillite, d'une bayérite et d'une bœhmite cristallisée (Al_2O_3, 1,25 H_2O) au cours d'un chauffage en montée linéaire (5°/mn) dans les conditions antérieurement précisées ([6]) pour la mise en œuvre d'une calorimétrie différentielle de phases solides. Sur ces courbes sont portées en fonction du temps les énergies absorbées ou libérées à chaque instant (watts) par l'échantillon en cours d'évolution. Tous les échantillons et le témoin (corindon) pèsent environ 1 g et sont mélangés à 0,5 g de graphite colloïdal.



L'analyse enthalpique de la bœhmite (courbe III) révèle une première dissociation entre 250 et 300°C qu'il faut attribuer à la présence d'un peu de trihydrate. Mais l'effet thermique mesuré alors, s'il est assimilable à celui de la dissociation d'un trihydrate bien cristallisé, ne correspond qu'à une teneur de 4 % environ alors que la formule du solide paraît indiquer la présence de 12,5 % de trihydrate. Le second pic de la courbe III donne pour énergie totale de transformation du monohydrate en alumine anhydre une valeur qui, ramenée aux conditions standards (eau à l'état vapeur), est de + 32,8 kcal/mole.

([6]) C. Eyraud et R. Goton, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 423.

La courbe I relative à l'hydrargillite confirme pleinement celles obtenues par analyse thermique différentielle. Après deux pics endothermiques représentant les 5/6e de l'énergie à fournir pour la déshydratation complète, on enregistre un processus faiblement exothermique suivi d'une dernière évolution endothermique correspondant à la dissociation de la bœhmite cristallisée formée antérieurement. Connaissant l'énergie de cette dissociation, il est possible de déduire de l'enregistrement la quantité de bœhmite qui se décompose dans cette ultime étape. Cette quantité correspond à quelque 20 % du poids d'alumine mise en œuvre. L'ensemble de la courbe I permet de calculer la variation d'enthalpie de la transformation de l'hydrargillite en alumine anhydre : $+71,5$ kcal/mole dans les conditions standards.

De même la courbe II fournit pour la décomposition complète de la bayérite : $\Delta H^\circ_{298} = + 69,5$ kcal/mol. Elle ne révèle aucun processus exothermique et tend à indiquer que s'il se forme un peu de boehmite, celle-ci serait plus aisément dissociable.

Cette première application d'une méthode nouvelle en démontre la validité en thermochimie par son bon accord avec les données thermodynamiques les plus précises fournies par les techniques classiques. Elle révèle aussi son aptitude à doser certaines phases d'un solide polyphasé.

ÉLECTROCHIMIE.— *Tension de décomposition de quelques solutions d'oxydes dans la cryolithe fondue.* Note (*) de M. **Pierre Mergault**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans les conditions expérimentales décrites dans ma précédente Note (1), et à la température de 1020°C, on donne les tensions de décomposition des solutions : Al_2O_3, GlO, MgO, CaO, SrO, BaO, Cr_2O_3. Il n'y a que dans le cas de Cr_2O_3 qu'on obtient du chrome, et dans tous les autres cas, on n'a, à la cathode que de l'aluminium.

J'ai dit dans ma précédente Note la valeur relative des mesures de tension de décomposition que j'ai faites pour des solutions cryolithiques d'alumine. L'intérêt des mesures présentées aujourd'hui, malgré leur valeur relative, réside surtout dans le fait qu'elles permettent de pénétrer plus avant dans la connaissance de la constitution physicochimique des solutions cryolithiques d'oxydes, et permettent d'appuyer ou de préciser des résultats obtenus jusqu'ici par la cryoscopie (2) ou par d'autres méthodes [par exemple (3)]. Ainsi elles

(*) Séance du 7 février 1955.

(1) P. Mergault, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 765.

(2) M. Rolin, *Thèse*, Paris, 1950; E. Darmois et G. Petit, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1555; G. Petit, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 615; P. Mergault, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 485.

(3) P. Mergault, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1215.

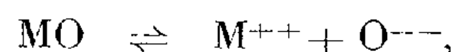
permettent de classer par exemple les électropositivités des métaux engagés dans ces oxydes par rapport à l'aluminium, et pour les métaux dont le potentiel de dépôt sera plus faible en valeur absolue que celui de Al, on pourra les classer peut-être les uns par rapport aux autres.

Les mesures rapportées ici, sont toujours faites dans les conditions expérimentales fixées dans ma précédente Note ([1]) et à la température fixe de 1 020° C. La courbe tension-courant, établie comme il y a été dit, possède en général, une partie rectiligne entre 0,08 et 0,25 A/cm² de densité cathodique de courant : on extrapole alors cette droite jusqu'à l'axe des tensions (intensité nulle) obtenant ainsi la valeur de la tension de décomposition de la solution étudiée. Dans ces conditions, la tension de décomposition d'une solution de 0,25 équiv-g d'Al_2O_3 dans 160 g de cryolithe est, à 1 020° C, de 1,07 ± 0,01 V.

Dans l'électrolyse de la cryolithe pure, l'apparition de l'effet d'anode empêche de faire une mesure correcte de la tension de décomposition si l'on opère au-dessus du voltage critique aux bornes [*voir* ([1]) de ([1])].

Mais la décomposition de la cryolithe pure par fusion prolongée à l'air, peut ici être précisée et mise en évidence. J'ai déjà indiqué l'effet cryoscopique des produits de cette décomposition ([4]). E. Bonnier et J. L. Andrieux ([5]) ont signalé dans la cryolithe ainsi altérée, la présence d'une éventuelle variété allotropique d'aluminate de sodium AlO_2Na, et ont constaté que cette cryolithe altérée s'électrolysait facilement, sans plus présenter l'effet d'anode, observé seulement pour la cryolithe pure et fraîchement fondue. J'ai repris cette expérience, et mesuré la tension de décomposition de la cryolithe altérée par fusion à l'air pendant 1 h seulement : j'ai trouvé chaque fois, la même tension de décomposition que pour les solutions cryolithiques d'Al_2O_3. Ceci ne peut alors s'expliquer que par la présence dans la cryolithe altérée d'ions O^{--}, d'après les remarques faites dans ma précédente Note.

De même encore, les solutions de magnésie, de glucine, d'oxydes de Ca, Sr, Ba, toujours avec une concentration de 0,25 équiv.-g d'oxyde dans 160 g de cryolithe, ont la même tension de décomposition que les solutions d'Al_2O_3. La cryoscopie a montré que ces oxydes sont ionisés suivant le schéma :



$$MO \rightleftharpoons M^{++} + O^{--},$$

ce qui entraîne que toutes ces solutions contiennent en plus des ions de la cryolithe, des ions M^{++} et O^{--}. La cryolithe pure contient des ions $(AlF_6)^{\equiv}$, F^-, Na^+, Al^{+++} ([2]) et ([6]). Dans toutes les électrolyses ci-dessus, le dépôt cathodique est le même : c'est de l'aluminium, de même que dans l'électrolyse

---

([4]) *Ibid.*, 236, 1953, p. 1876.

([5]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1230.

([6]) G. Sutra, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 39, Électrolyse, Paris, 1952, p. 38.

de la cryolithe pure ou altérée par fusion à l'air. Il faut donc admettre que dans toutes ces solutions, les ions O^{--} se déchargent à l'anode, les ions Al^{+++} à la cathode. A la cathode, si les ions Al^{+++} se déchargent de préférence aux ions M^{++}, c'est que leur potentiel de décharge est plus faible en valeur absolue que celui des ions M^{++} étudiés : Gl, Mg, Ca, Sr, Ba. Il en résulte en particulier qu'un éventuel dépôt du métal M à la cathode ne peut être envisagé que pour des densités cathodiques de courant plus grandes que celles employées dans ces expériences.

Nous avons aussi mesuré la tension de décomposition de solutions de sesquioxyde de chrome dans la cryolithe toujours dans les mêmes conditions. Ici cependant, la concentration de la solution obtenue est faible, à cause de la faible solubilité de Cr_2O_3 dans la cryolithe ([3]). Malgré cela, ce sont les ions Cr^{+++} qui sont déchargés de préférence aux ions Al^{+++}, et la tension de décomposition tombe à $0,75 \pm 0,05$ V. La faible précision de ces mesures vient de ce que les courbes tension-courant des solutions cryolithiques de Cr_2O_3 sont moins belles que celles obtenues avec les solutions d'autres oxydes. Cr_2O_3 en effet est non seulement peu soluble mais aussi difficilement soluble, de sorte que l'équilibre représenté par la solution saturée en présence de Cr_2O_3 est long à atteindre. L'électrolyse effectuée avec la densité de courant indiquée, est encore trop rapide pour qu'à chaque instant la solution soit réellement saturée, donc de composition constante. On vérifie ici que le dépôt cathodique obtenu est bien du chrome métallique, et que par suite la solution contient bien des ions Cr^{+++}.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude dilatométrique de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ dans les alliages fer-chrome.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Gilles Pomey**, présentée par M. Albert Portevin.

La lenteur des transformations $\alpha \rightleftharpoons \sigma$ est telle que l'étude dilatométrique se rapporte souvent à des états hors d'équilibre. Nous avons établi un diagramme dilatation-température des divers états métastables qui permet d'interpréter toutes les courbes dilatométriques rencontrées en pratique.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ des alliages fer-chrome voisins de 50 % en atomes s'effectue à partir d'un très petit nombre de germes; ceci rend aléatoire la vitesse de transformation et oblige à exclure pour l'étude quantitative les méthodes ponctuelles et à employer une éprouvette de masse suffisante. Par ailleurs, l'étude à haute température élimine les méthodes magnétiques de sorte que nous avons eu recours à la dilatométrie.

La figure 1 donne les dilatations différentielles, à l'appareil Chévenard avec

([1]) P. Bastien et G. Pomey, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1797.

étalon de pyros, d'une série de mélanges en proportions fixes des phases α et σ d'un alliage à 48 % at. de chrome. Ces courbes peuvent être tracées au cours de chauffages à 250° C/h en raison de l'extrême lenteur de la transformation $\alpha \rightarrow \sigma$ des alliages de grande pureté.

Dans les mélanges riches en phase α, nous voyons autour de 500° C l'anomalie de la transformation ordre-désordre ([2]) et dans les mélanges riches en phase σ nous voyons autour de 570° C une anomalie de seconde espèce réversible, inconnue (qui pourrait être aussi du type ordre-désordre).

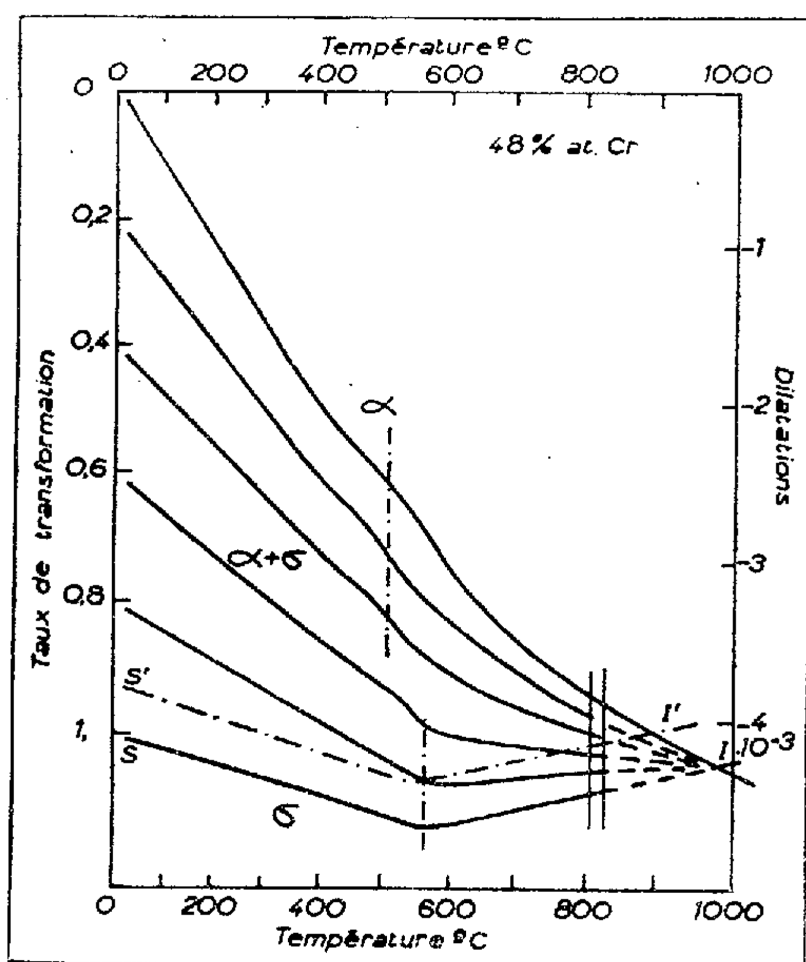


Fig. 1.

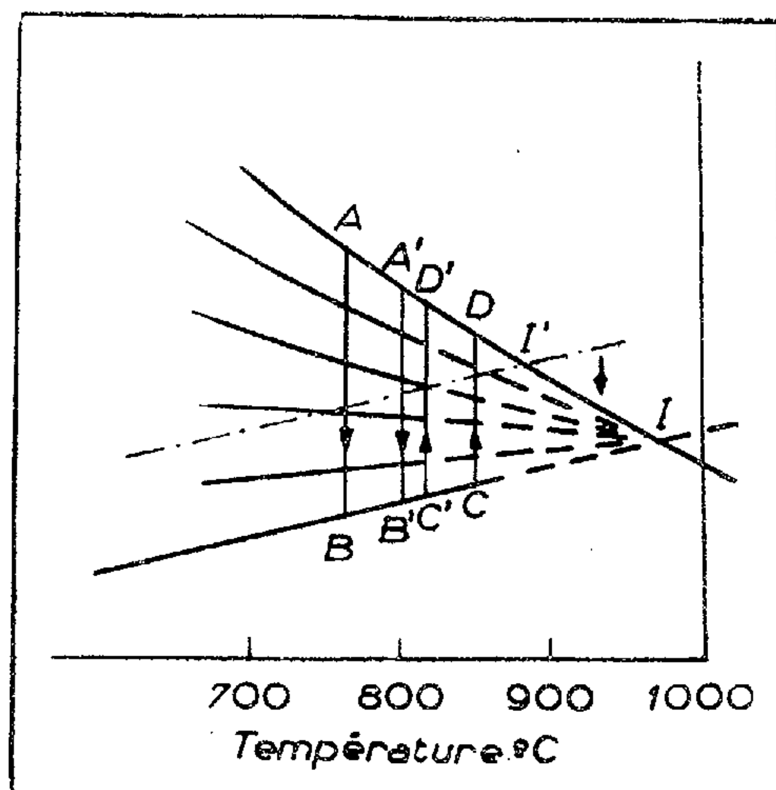


Fig. 2.

Dans le diagramme composition-température, l'intervalle de transformation se réduit à l'aplomb du maximum à une seule température critique qu'il est difficile de définir avec précision en raison de la lenteur et des aléas des transformations. Cette température est donnée par une fourchette : 805° C, plus haute température de la transformation dans le sens $\alpha \rightarrow \sigma$; 820° C, plus basse température de la transformation inverse $\sigma \rightarrow \alpha$. De ce fait, la composition exacte correspondant à ce maximum reste imprécise entre 45 et 50 % en atomes de chrome.

Nous avons signalé ([1]) que les criques qui se forment dans la phase σ perturbent les mesures dilatométriques. Nous avons donc été conduits à introduire une correction pour en tenir compte; cela est possible puisqu'elles apparaissent chacune brusquement, à leur développement définitif, en marquant

([2]) P. Bastien et G. Pomey, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1636.

un décrochement sur l'enregistrement dilatométrique. D'ailleurs la comparaison de plusieurs essais comportant la transformation totale $\alpha \rightarrow \sigma$, les uns avec criques importantes, les autres pratiquement exempts de criques, conduisent tous à la même courbe corrigée.

Les éprouvettes correspondant à des mélanges en proportions variables des phases α et σ ont été obtenues par transformation isotherme à partir de l'état α dans un dilatomètre et en appliquant la loi des mélanges — les deux phases ayant même composition et restant homogènes — une fois que nous avons déterminé la contraction limite pour la transformation totale à la même température.

La transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ est suffisamment paresseuse pour que les courbes d'échauffement puissent être poursuivies sans changement sensible des proportions des phases jusque vers 900° C, nous pouvons donc extrapoler ces courbes et définir vers 975° C le point I pour lequel le changement de phase se produit sans variation de volume spécifique et au delà duquel la variation a lieu en sens inverse.

En pratique, les courbes enregistrées telles que S′I′ montrent une variation dilatométrique apparente nulle pour une température I′ plus basse, l'écart pouvant atteindre 120° C. Ceci provient de ce que la dilatation due à la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ est plus ou moins compensée par la fermeture des criques les plus fines qui parfois même disparaissent complètement. Si un tel échantillon est chauffé rapidement il donne la transformation $\sigma \rightarrow \alpha$ au-dessus de la température I′ avec une contraction apparente. La courbe S′I′ portée sur la figure est celle qui correspond au maximum de fissures que nous ayons rencontrées.

Le domaine utile des transformations isothermes $\alpha \rightarrow \sigma$, contraction $\overrightarrow{AB}$, $\sigma \rightarrow \alpha$, dilatation $\overrightarrow{CD}$, est reproduit à plus grande échelle sur la figure 2. La fourchette peut être resserrée jusqu'à $\overrightarrow{A'B'}$ et $\overrightarrow{C'D'}$.

Ce diagramme correspond à des états métastables, à l'exception des courbes SB′ pour σ en dessous de 805°C et D′I pour α au-dessus de 820° C.

Ce diagramme permet d'interpréter en outre toutes les formes très diverses d'enregistrement dilatométrique qu'il est possible de rencontrer et que nous détaillerons dans un Mémoire ultérieur.

Signalons une particularité des alliages n'ayant qu'une petite quantité de phase α métastable pour laquelle le rapport de la surface de contact à la masse est considérable. Nous avons constaté à l'échauffement qu'à la température de la transformation $\alpha_0 \rightarrow \alpha_d$ la mobilité des atomes de chrome qui en résulte permet la résorption très rapide de la phase α.

CHIMIE COLLOÏDALE. — *Sur le virage du bleu de bromophénol en présence de sels d'ammonium quaternaires.* Note (*) de M. **Hermann A. Zutrauen** et Mme **Lisbeth Ter Minassian-Saraga**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le virage du bleu de bromophénol en présence de sels d'ammonium quaternaires a lieu non à la concentration critique micellaire mais à une certaine concentration du détergent caractéristique du corps et indépendante de la teneur en sel des solutions, tandis que les micelles apparaissent à une concentration généralement supérieure, où la densité optique n'est plus modifiée.

On a tenté dans le présent travail d'élucider les mécanismes mis en jeu lorsqu'on utilise les indicateurs colorés pour déterminer la concentration critique micellaire (C. C. M.) de certains agents cationiques. Précédemment Hartley ([1]), et plus spécialement Colichman ([2]) ont abordé ce problème. Au cours de notre travail un Mémoire de Hiskey et Downey ([3]) a paru sur le même sujet.

On étudie, dans un large domaine de concentrations, des solutions de bromure de lauryl-, de myristyl- et de cétyl-triméthyl-ammonium (que nous appellerons C_{12}, C_{14} et C_{16}). Le pH est pratiquement celui de l'eau pure. On ajoute aux diverses solutions, dans une série d'expériences, la même quantité de bleu de bromophénol. On mesure l'absorption optique à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam.

La figure 1 représente une série de spectres d'absorption correspondant au C_{14} en solution dans KCl 1 M additionné de bleu de bromophénol ($7,5.10^{-6}$ M). Lorsque la concentration en agent cationique croît, la courbe d'absorption, qui présente d'abord un maximum vers 592 mμ, s'aplatit puis remonte et présente alors un maximum vers 605 mμ (les valeurs des maxima sont en accord avec les données de Colichman); les courbes ne sont pas très différentes dans leur aspect de celles de Hiskey et Downey ([3]) (pour le méthyl-orange et le C_{18}), qui les interprètent par une précipitation d'un complexe coloré dans un domaine donné de concentrations, puis une solubilisation par des micelles pour des concentrations plus élevées. Mais dans notre cas les courbes 1 à 5 passent par *un point fixe,* et la courbe 6 coupe les courbes 8-9, ce qui suggère la formation d'un premier complexe, puis d'autres complexes, faiblement colorés (la légère précipitation observée ne serait que partiellement responsable de la décoloration). Un complexe final se formerait en présence d'une quantité supérieure de détergent (représenté à l'état pur par les courbes 8-9, maximum vers 605 mμ). Les précipités seraient alors remis en solution.

(*) Séance du 14 février 1955.

([1]) *Trans. Far. Soc.*, 30, 1934, p. 444.

([2]) *J. Amer. chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3385.

([3]) *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 835.

A titre d'exemple des résultats que nous avons obtenus, la figure 2 représente (pour le C_{14}) les densités optiques à 592 mμ et à 605 mμ en fonction des logarithmes des concentrations en détergent. La courbe I est relative aux

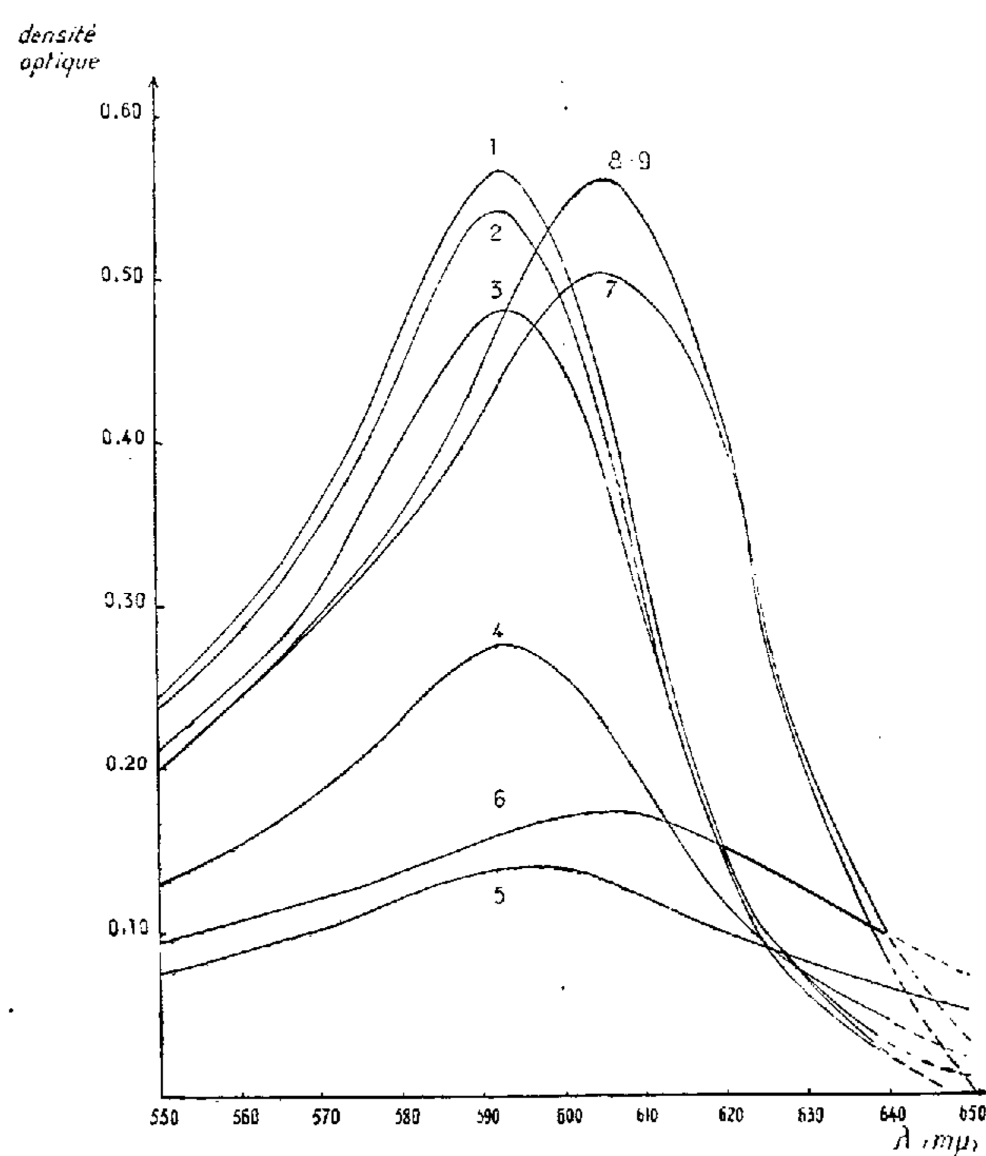


Fig. 1. — Concentrations du $C_{14} \times 10^5$: 1 0,0; 2 0,45; 3 1,81; 4 4,53; 5 6,80; 6 9,07; 7 13,6; 8 45,6; 9 74,0.

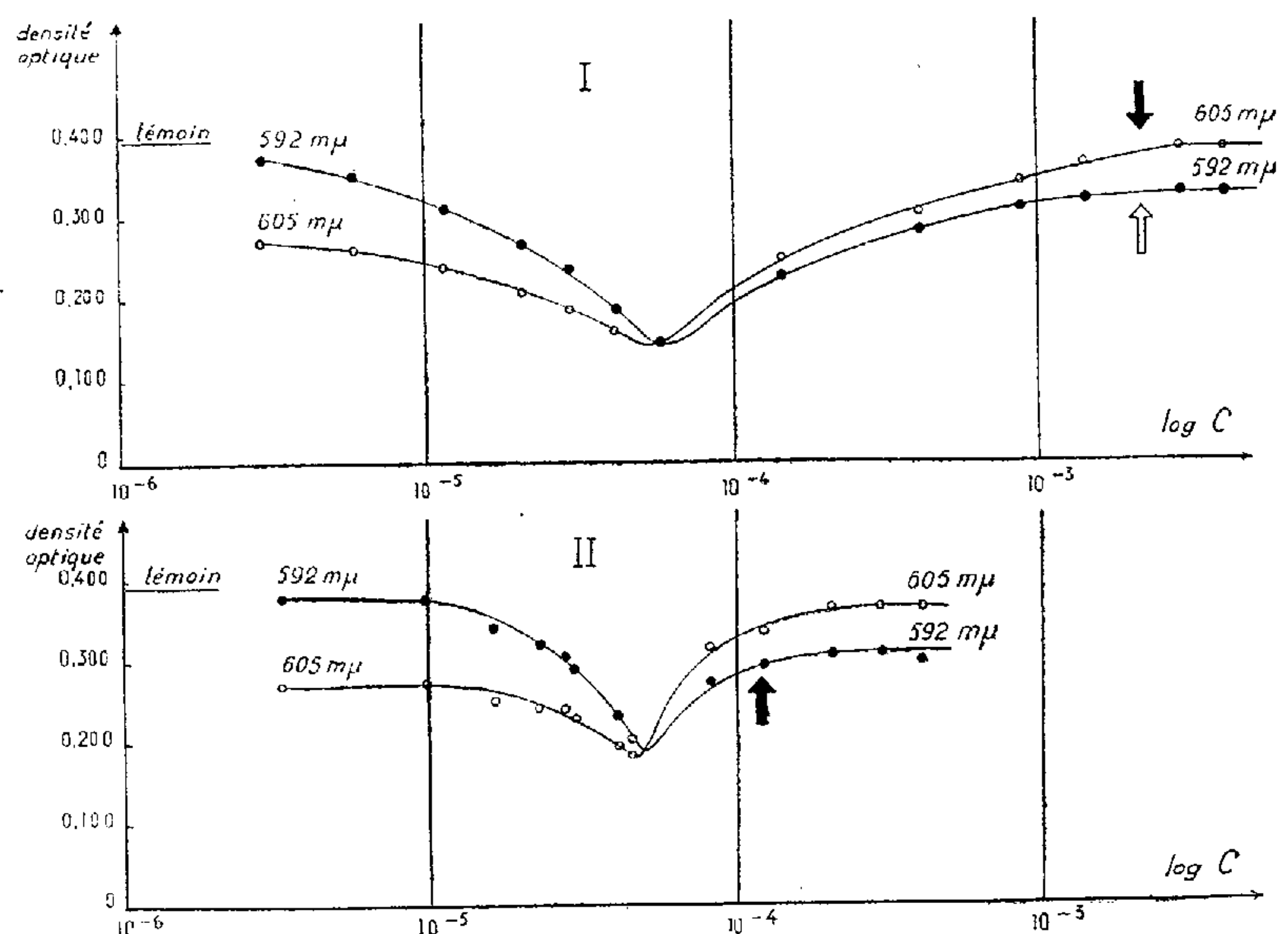


Fig. 2. — Concentration du bleu de bromophénol : 5×10^{-6} M. solvant : I. eau distillée; II. K Cl 1M.

solutions dans l'eau distillée; la courbe II, aux solutions dans KCl 1 M. L'absorption à 592 mμ d'un témoin ne contenant pas de détergent est indiquée à gauche par un trait horizontal. Les flèches noires indiquent les valeurs de la C. C. M. déterminées indépendamment par des mesures de tension superficielle ([4]); la flèche blanche (courbe I) indique la C. C. M. déterminée par le virage de la fluorescéine observé à l'œil nu (méthode valable seulement en l'absence de sel) ([4]). On pourrait croire, en examinant la figure 2, courbe II seule, que le minimum de la courbe correspond à la C. C. M. (le complexe qui absorbe à 605 mμ serait un complexe micellaire). Cependant la figure 2, courbe I montre que cette hypothèse ne peut pas être retenue, car : 1° la concentration correspondant au minimum est sensiblement la même en présence et en l'absence de l'électrolyte (or il est bien connu que l'addition d'électrolyte modifie beaucoup la C. C. M.); 2° la C. C. M. (déterminée par deux autres mesures indépendantes) correspondrait plutôt à la concentration à laquelle l'absorption optique commence à être constante. On doit alors penser que le complexe bleu (605 mμ) est moléculaire (non micellaire), et que la concentration de ce complexe, liée à *la concentration du détergent en solution vraie*, ne change plus lorsque les micelles apparaissent.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur un perfectionnement de la méthode des abaques.* Note (*) de M. **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'emploi de la notion de notation ([1]) de liaison en méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques nous avait permis d'élaborer un moyen empirique permettant d'évaluer rapidement sans calcul les indices de liaisons et de valence libre des hydrocarbures alternants pairs formés de cycles aromatiques accolés ([2]). Des complexités ([3]) apparaissaient dans certains cas et nous signalions que si la précision de la méthode était suffisante pour l'évaluation d'indice de liaison permettant d'atteindre les distances interatomiques, il n'en était pas de même si nous voulions utiliser ces mêmes indices en vue d'étudier des problèmes de réactivité chimique qui eux réclament plus de précision.

Pour augmenter la précision de la méthode nous proposons de faire figurer en indice dans la notation classique les notations des liaisons adjacentes à la liaison étudiée et nous donnerons le nom de « caractéristique de liaison » à un

([4]) Zutrauen et Ter Minassian, résultats non publiés.

(*) Séance du 14 février 1955.

([1]) Pour les définitions, *voir* par exemple : O. Chalvet, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. 571.

([2]) O. Chalvet, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 165.

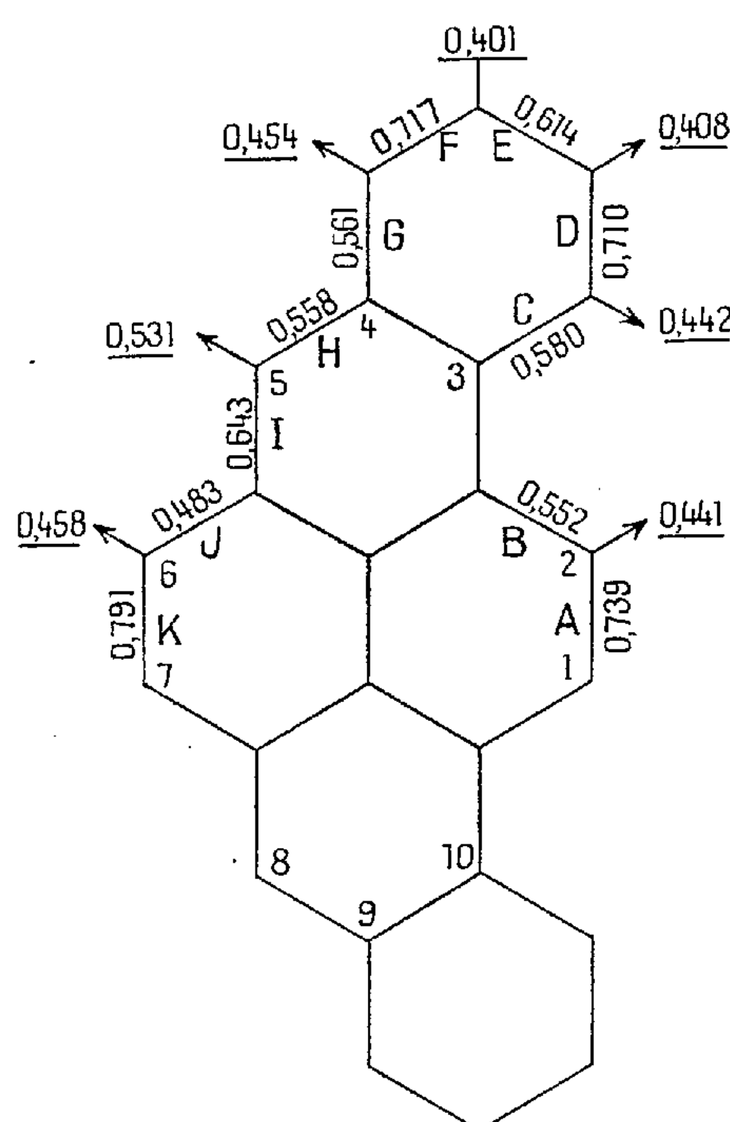
([3]) O. Chalvet, *Thèse de Doctorat*, Masson, Paris, 1954, p. 11.

tel ensemble : ainsi la liaison 1.2 du 3.4, 9.10-dibenzopyrène a pour caractéristique (3_{244}, 3_{244}) et la liaison 6,7 : (3_{234}, 3_{234}).

Le nombre des caractéristiques comme celui de notation est limité de sorte que nous pouvons tracer de nouveaux abaques donnant au sein de chaque « caractéristique » les variations de l'indice de liaison en fonction de l'indice de Pauling.

Cette méthode semble suffisante pour atteindre la valeur des indices de liaison avec une erreur ne dépassant pas cinq unités sur la troisième décimale, des vérifications supplémentaires sont en cours actuellement.

L'application de cette méthode au cas du 3.4, 9.10-dibenzopyrène nous donne le diagramme moléculaire suivant :



Ce diagramme permet un certain nombre de remarques :

a. Le fort indice de valence libre du sommet 5 (0,531), laisse à penser que les réactions de substitution se feront en cette position.

b. La liaison 6.7 paraît apte à réagir avec les réactifs d'addition en un temps, en effet d'une part elle possède un fort indice de liaison : 0,791, elle est d'autre part limitée par des atomes de carbone porteur d'indice de valence libre élevé : 0,458.

c. La connaissance des divers indices de liaison permet l'évaluation empirique des distances interatomiques selon une relation empirique proposée

par C. A. Coulson, R. Daudel et J. M. Robertson ([4]); le tableau suivant résume les résultats obtenus :

	I.	II.
A	1,372 A	1,37 ± 0,025
B	1,407	1,425 ± 0,025
C	1,402	1,425 ± 0,025
D	1,378	1,375 ± 0,02
E	1,397	1,40 ± 0,01
F	1,376	1,375 ± 0,02
G	1,405	1,425 ± 0,025
H	1,403	1,40 ± 0,01
I	1,390	1,40 ± 0,01
J	1,420	1,425 ± 0,025
K	1,363	1,37 ± 0,025

On remarquera que ces résultats concordent bien avec ceux que R. Daudel ([5]) a proposés à partir de la simple notion de notation et que nous avons fait figurer dans la colonne II.

Nous donnerons dans un prochain article la totalité des abaques que nous avons construit ainsi que d'autres applications.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les « Sulfates de Millon ».*

Note de M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

En reprenant l'étude des « Sulfates de Millon » nous avons constaté que l'on obtient de plus en plus d'iode trivalent quand le temps de chauffage augmente. La cristallisation fractionnée fournit des produits qui, vers la fin de l'expérience, contiennent toujours plus d'iode trivalent que ceux du début. Pour l'établissement des formules des nombreux sels doubles cités il faut être très prudent avant d'en avoir déterminé la structure.

En chauffant l'acide iodique dans l'acide sulfurique concentré, on constate un dégagement d'oxygène. Ce dégagement est suivi d'un départ de vapeur d'iode ([1]) qui dépend du temps de chauffage et de l'augmentation de la température. En laissant refroidir la solution ainsi obtenue dans un dessiccateur à acide sulfurique, il se produit au bout de quelques heures un dépôt de cristaux jaunes, dépôt qui peut se poursuivre pendant plusieurs jours.

En analysant ces cristaux, nous avons déterminé le pourcentage d'iode et de sulfate dans le composé obtenu et le rapport iode libre/iode de l'iodate dans les produits d'hydrolyse.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

([4]) *Proc. Roy. Soc.*, A 207, 1951, p. 306.

([5]) *Bull. Soc. Chim.*, Mars 1953, p. 533.

([1]) E. Millon, *Ann. Chim. Phys.*, 12, 1844, p. 330, 345, 353.

Produit n° 1 : Iode total 71,88 % ; 71.62 %. Sulfate : 6,31 % ; 6,30 %. Iode libre/iode de l'iodate : 1/26,42 ; 1/26.50.

Produit n° 2 : Iode total 60,52 % ; 60,40 %. Sulfate : 25,30 % ; 25,30 %. Iode libre/iode de l'iodate : 1/2,80 ; 1/2,74.

Produit n° 3 : Iode total 62,75 % ; 62,84 %. Sulfate : 25.02 % ; 24,89 %. Iode libre/iode de l'iodate : 1/1,58 ; 1/1,60.

Ces échantillons ont été obtenus avec des temps de chauffage croissants. Pendant la préparation du produit N° 3 il y eut un commencement de départ de vapeurs d'iode.

En essayant de relier ces résultats à des formules nous constatons que le produit N° 1 se rapproche beaucoup du corps décrit par Millon $4I_2O_5$, I_2O_4, H_2SO_4 toutefois notre analyse nous donne $4,5I_2O_5$, I_2O_4, $1,25H_2SO_4$.

La 2e analyse se rapproche des résultats obtenus par Bahl et Partington ([2]) qui donnent pour formule un mélange équimoléculaire de I_2O_4, H_2SO_4 et I_2O_3, H_2SO_4. Mais en interprétant nos résultats qui analytiquement correspondent bien à ceux de Bahl et Partington nous trouvons, que s'il s'agit ici d'un corps défini ce ne peut être qu'un corps formé d'une molécule de I_2O_3, H_2SO_4 et de deux molécules de I_2O_4, H_2SO_4.

La 3e analyse montre, qu'il s'agit cette fois d'un corps contenant pratiquement la totalité de l'iode à l'état trivalent. Nous pourrions lui donner soit la formule établie par Chrétien ([3]) $(IO)_2SO_4$, $1/2\,H_2O$, soit celle donnée par Bahl et Partington I_2O_3, H_2SO_4 qui contiendrait un léger excès d'acide sulfurique.

De nombreuses autres analyses nous ont montré que si dans notre préparation nous avons chauffé le mélange d'acide iodique et d'acide sulfurique jusqu'à dégagement assez important de vapeurs d'iode nous obtenons des cristaux comprenant pratiquement tout l'iode à l'état trivalent ; tandis que pour les temps de chauffage plus courts nous obtenons des résultats qui sont interprétables comme des mélanges de I_2O_5, de I_2O_4, et de H_2SO_4 ou de I_2O_4, de I_2O_3 et de H_2SO_4 en toutes proportions.

Dans ces différentes expériences en contrôlant les cristaux obtenus sous microscope nous n'avons pas pu nous assurer de l'homogénéité parfaite de ces cristaux. Nous pensons donc qu'avant la détermination de la structure des cristaux obtenus il faut être très prudent dans l'établissement des formules. En effet il peut s'agir uniquement de mélanges.

En conclusion nous pouvons dire que l'on obtient de plus en plus d'iode trivalent quand le temps de chauffage du mélange acide iodique et acide sulfurique augmente, et si on le chauffe jusqu'à dégagement des vapeurs d'iode on obtient pratiquement uniquement des composés de l'iode trivalent.

([2]) R. K. Bahl et J. R. Partington, *J. Chem. Soc.*, London, 1935, p. 1258.

([3]) P. Chrétien, *Ann. Chim. Phys.*, 15, 1898, p. 367.

D'autre part lorsque le mélange d'acide iodique et d'acide sulfurique ne subit qu'un chauffage de durée moyenne, on constate que le dépôt solide se forme progressivement durant plusieurs jours, et que la composition de ce dépôt varie au fur et à mesure de sa formation, la teneur en iode trivalent de ce solide allant constamment en croissant.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essai de détermination de la structure stérique de l'acide phloïonique*. Note (*) de MM. **Georges Dupont**, **Raymond Dulou** et **Joseph Cohen**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide phloïonique se trouve à l'état de polyester dans l'écorce du chêne-liège; il peut être extrait par la méthode de Guillemonat ([1]) qui utilise la solubilité du phloïonate de calcium dans l'eau. La nature de cet acide a été déterminée par Zestche ([2]); il a pour formule :

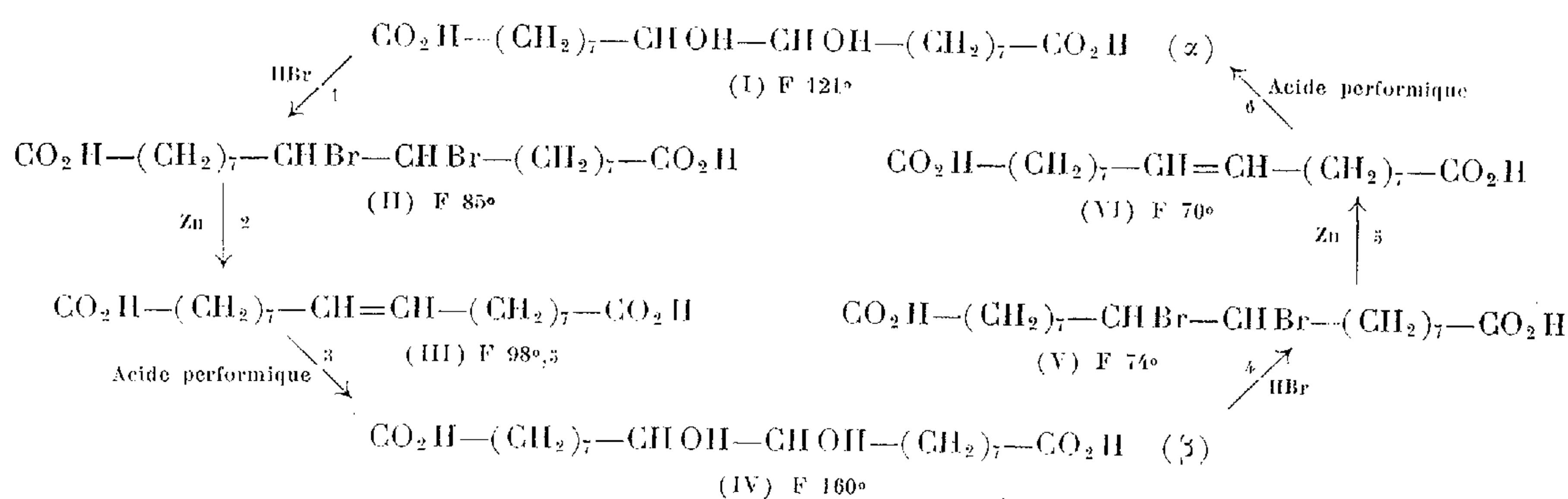


$$CO_2H - (CH_2)_7 - CHOH - CHOH - (CH_2)_7 - CO_2H. \quad (C_{18}H_{36}O_6).$$

La synthèse de cet acide-glycol a été réalisée par Ruzicka ([3]) et par H. Hunsdiecker ([4]) par des voies différentes. Dans ces travaux, les auteurs ont préparé les deux formes diastéréoisomères de l'octadécane diol-9.10 dioïque-1.18 : la forme α (F 121-123°) et la forme β F (157-159°). Ruzicka attribue, sur « la foi d'analogies » la structure méso à la forme β et la structure racémique à la forme α.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de vérifier ce dernier point et de déterminer en conséquence la formule stérique qu'il convient d'attribuer à l'acide phloïonique naturel. Son point de fusion (121°) semble l'identifier avec la forme α.

Pour ce faire, nous avons effectué le cycle de réactions suivant :



(*) Séance du 14 février 1955.

([1]) A. Guillemonat et G. Cesaire, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 792.

([2]) F. Zetsche et K. Weber, *J. Prakt. Chem.*, 150, 1937, p. 140.

([3]) L. Ruzicka, Pl. A. Plattner et W. Widmer, *Helv. Chim. Acta*, 25, 1942, p. 1086-1098.

([4]) *Ber*, 77 B, 1944, p. 185-190.

1° *Passage de* (I) *à* (II), effectué en solution acétique-sulfurique ([5]). (II) est identifié par son point de fusion 85-87° (Ruzicka : 84-87°) ([3]) et son analyse. Ester méthylique F 44°, analyse conforme.

2° *Passage de* (II) *à* (III), par action du zinc puis saponification. (III) est identifié par son point de fusion 98°5 (Ruzicka : 99°) ([3]) et par son analyse. L'ester méthylique absorbe la quantité théorique d'hydrogène pour donner le diester saturé.

3° *Passage de* (III) *à* (IV), par action du mélange d'acide formique et d'eau oxygénée ([6]). (IV) identifié par son point de fusion 160° (Ruzicka : 159° pour variété β) ([3]), et par son analyse.

4°, 5° et 6° *Passages successifs de* (IV) *à* (V) *à* (VI) *et à* (I) réalisés comme en 1°, 2° et 3°. Produits successifs : (V) F 74° (Ruzicka : 74°); (VI) F 70° (Ruzicka : 70-71°); obtention du diacide saturé par absorption de la quantité théorique d'hydrogène; enfin (I) s'identifie parfaitement avec l'acide phloïonique de départ F 121-123°. Nous avons donc pu passer, par cette suite de réactions, de l'acide phloïonique naturel (variété α) à son diastéréoisomère qui s'identifie par son point de fusion avec la variété β de synthèse.

Nous avons distingué les deux acides éthyléniques (III) et (VI) par leurs spectres infrarouge. Le spectre de (III) présente une bande vers 960 cm^{-1} absente dans l'autre spectre. De plus, le spectre Raman de l'ester de (III) donne une raie à 1 670 cm^{-1}. Ces deux résultats sont caractéristiques d'une configuration éthylénique *trans* de l'acide (III), et par suite d'une configuration *cis* de l'acide (VI).

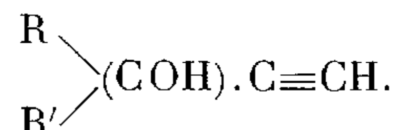
Notons que la conductivité d'une solution alcoolique d'acide borique augmente lorsqu'on y dissout des quantités croissantes de (IV), elle diminue lorsqu'on y dissout des quantités croissantes de (I).

Conclusion. — Si l'on admet avec Swern ([6]) que l'hydroxylation à l'aide d'acide performique se fait en *trans* sur une double liaison, on doit admettre avec Ruzicka que l'acide phloïonique naturel (I) F 121° est la forme racémique et l'acide fondant à 160° la forme indédoublable. Nous nous efforcerons d'ailleurs de contrôler ces résultats par dédoublement de l'acide naturel. Ces essais feront l'objet d'une publication ultérieure.

([5]) D. E. AMES et R. E. BOWMAN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1084.

([6]) D. SWERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 1235.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation des éthynyl-carbinols tertiaires*



Note (*) de MM. **René Heilmann** et **René Glénat**, présentée par M. Marcel Delépine.

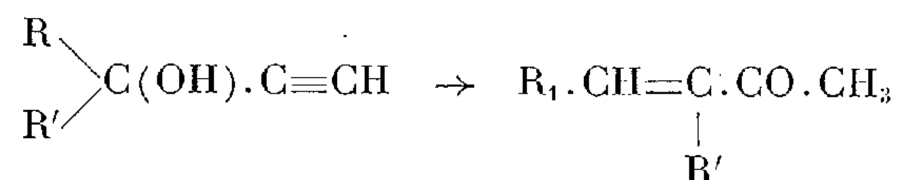
L'action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine sur des alcools de ce type, fournit directement les dérivés d'aldéhydes ou de cétones α-β non saturés, suivant la nature des radicaux.

Si l'on admet que, le plus souvent, la transposition en milieu acide des alcools acétyléniques de formule générale : (R)(R')C(OH).C ≡ CH conduit à des cétones non saturées (1), il existe néanmoins quelques exemples de réarrangement en aldéhydes éthyléniques.

T. Takeshima (2) et E. D. Bergmann (3) ont en effet obtenu, l'un en phase liquide, le second en phase vapeur, la β-β-diméthyl acroléine comme produit carbonylé principal, à partir du diméthyl-éthynyl carbinol ($R = R' = CH_3$). Pour expliquer la formation de cumulènes à partir du diphényl-éthynyl-carbinol ($R = R' = C_6H_5$), Cadiot et Willemart suggèrent également un mécanisme basé sur l'existence intermédiaire de β-β-diphényl acroléine (4).

Nous avons obtenu un ensemble de résultats tout à fait analogues par action de la D. H. (dinitro-2.4 phénylhydrazine) sur les carbinols envisagés.

D'une part, en effet, nous avons précédemment montré (5) que la D. H. réagissant sur les alcools tertiaires α-acétyléniques vrais fournissait les D. N. P. H. (dinitro-2.4 phénylhydrazones) des cétones α-β-éthyléniques correspondant à l'isomérisation de l'alcool :



Mais, d'autre part, et c'est l'objet de la présente Note, dans le cas où R et R' sont des radicaux méthyle, tertiobutyle ou phényle, la réaction envisagée

(*) Séance du 14 février 1955.

(1) R. Heilmann et R. Glénat, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1954, p. 59.

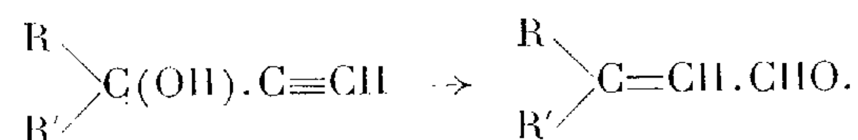
(2) *J. Sc. Res. Inst.*, (Tokyo), 45, 1951, p. 103.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1951, p. 1218.

(4) P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1951, p. 100.

(5) R. Heilmann et R. Glénat, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1557.

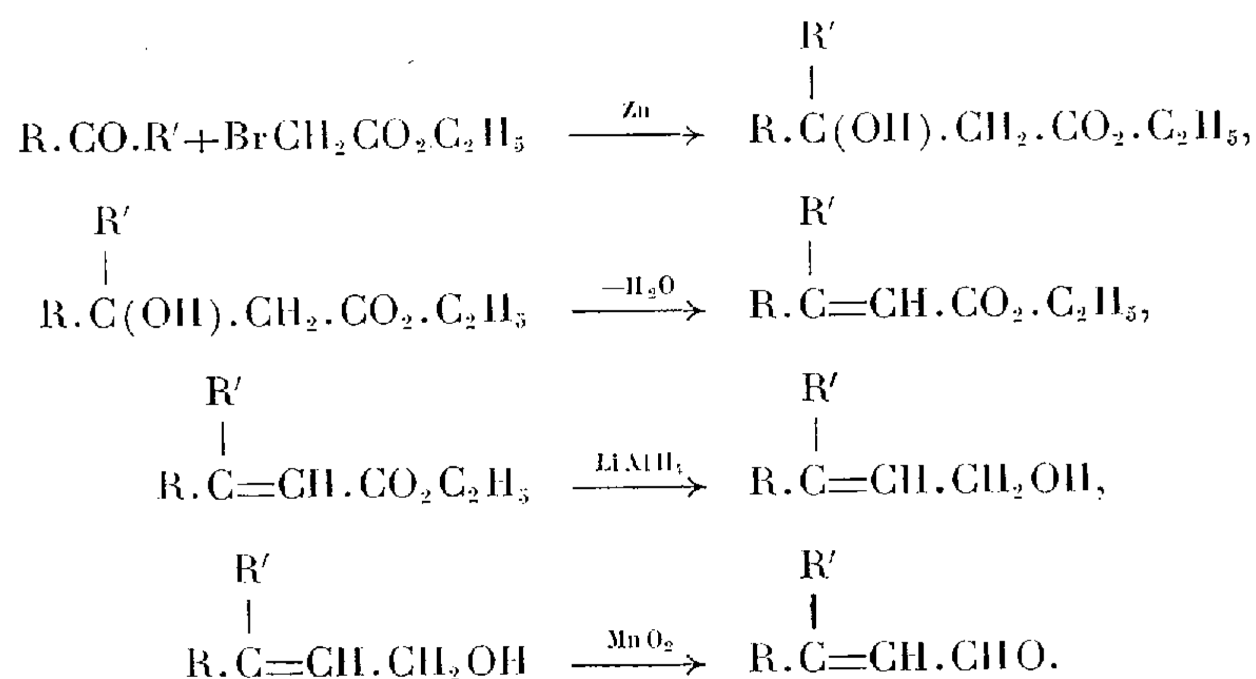
conduit aux D. N. P. H. d'aldéhydes non saturés :



Partie expérimentale. — Les alcools acétyléniques préparés par la méthode à la potasse ou à l'amidure (6) ont été traités par le réactif à la D. H. dans les conditions décrites antérieurement (5).

Les dérivés cristallisés obtenus (I, II, III, IV) ont été comparés aux D. N. P. H. (A, B, C, D) des aldéhydes $\alpha\beta$ non saturés correspondants préparés spécialement à cet effet. L'étude spectrophotométrique et les points de fusion inchangés des mélanges (I + A, II + B, etc.) ont permis d'établir dans chaque cas l'identité des composés (I et A, II et B, etc.).

Le processus général de synthèse des aldéhydes $\alpha\beta$ non saturées peut être ainsi schématisé



Des détails sur ces différentes étapes seront donnés dans un prochain article (*Bull. Soc. Chim.*).

Un spectrophotomètre avec photomultiplicateur d'électrons a été utilisé pour la mesure de l'absorption des dérivés cristallisés : longueur d'onde maximum en millimicrons (λ_{max} mμ) et coefficient d'extinction ($\varepsilon . 10^{-2}$).

Les points de fusion indiqués dans ce qui suit sont corrigés.

Diméthyl-éthynyl carbinol : $(CH_3)_2\ C(OH).C\equiv CH$. — Dérivé (I) : Rdt 10 % ; cristaux feutrés rouge brique F 179° ; λ_{max} : 384 mμ ; $\varepsilon . 10^{-2}$: 295.

β-*diméthyl-acroléine* : $(CH_3)_2.C = CH.CHO$. — D. N. P. H. (A), même apparence que (I) : F 179° ; λ_{max} 384 mμ ; $\varepsilon . 10^{-2}$: 290. Selon Braude (7) : F 179° ; λ_{max} 381 mμ ; $\varepsilon . 10^{-2}$: 285.

(6) R. Heilmann et R. Glénat, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1952, p. 284.

(7) Braude et Jones, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 498.

MÉTHYL-TERTIOBUTYL-ÉTHYNYL CARBINOL : $(CH_3)_3.C.C(OH)(CH_3).C\equiv CH$. — Dérivé (II) : Rdt 40 % ; fins cristaux orangés F 232°,5 ; λ_{max} : 384 mμ ; ε. 10^{-2} : 305.

Triméthyl-3.4.4 penténal-2 : $(CH_3)_3C.C.(CH_3)=CH.CHO$. — D. N. P. H. (B) d'aspect identique à (I) F 232°,5 ; λ_{max} : 384 mμ ; ε. 10^{-2} : 310.

MÉTHYL-PHÉNYL-ÉTHYNYL CARBINOL : $C_6H_5—C(OH)(CH_3)—C\equiv CH$. — Dérivé (III) : Rdt 65 % ; cristaux rouge sombre F 210° ; λ_{max} : 393 mμ ; ε. 10^{-2} : 380.

β-méthyl cinnamaldéhyde : $C_6H_5—C(CH_3)=CH.C_6H_5$. — D. N. P. H. (C) d'aspect semblable à (III) F 210° ; λ_{max} : 393 mμ ; ε. 10^{-2} : 385. Selon Marc Julia [8] : F 211° ; λ_{max} : 392 mμ ; ε. 10^{-2} : 370.

DIPHÉNYL-ÉTHYL CARBINOL : $(C_6H_5)_2.C(OH)—C\equiv CH$. — Dérivé (IV) : Rdt 75 % ; petites aiguilles rouge vif F 207° ; λ_{max} : 397 mμ ; ε. 10^{-2} : 385.

β-β-diphényl acroléine : $(C_6H_5)_2.C=CH.CHO$. — D. N. P. H. (D) même aspect que (IV) F 207° ; λ_{max} : 397 mμ ; ε. 10^{-2} : 385. Selon Lorenz [9] : F 195-196°.

La concordance ainsi établie entre la transposition en milieu acide des alcools tertiaires α acétyléniques vrais et les résultats obtenus par la D. H. met donc bien en évidence l'influence de la nature des radicaux de substitution sur l'orientation de l'isomérisation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Copulation des diazoïques sur le méthyl-2 benzothiazole*. II Note (*) de MM. **François Pierrot** et **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente [1], on a montré que la copulation du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium sur le méthyl-2 benzothiazole conduit à un mélange solide, qui, outre des impuretés mal définies et très colorées, est constitué par deux composés, dont le premier est un monoazoïque (A) dont on a établi la structure.

Le second, généralement moins soluble que (A) dans les différents solvants organiques, purifié par des cristallisations successives dans la pyridine, forme des tablettes rouges, F 312°, solubles en bleu dans l'acide sulfurique concentré.

L'analyse de ce composé (N = 22,05 %, S = 7,32 %), conduit à lui attribuer la formule $C_{20}H_{13}O_4N_7S = 447,8$ (théor., N = 21,95 %, S = 7,16 %), qui montre qu'il s'agit d'un disazoïque. Par analogie avec les résultats de Wahl

---

[8] *Ann. chim.*, 12, 5, 1950, p. 595.

[9] LORENZ et WIZINGER, *Helv. Chem. Acta*, 28, 1945, p. 600.

(*) Séance du 14 février 1955.

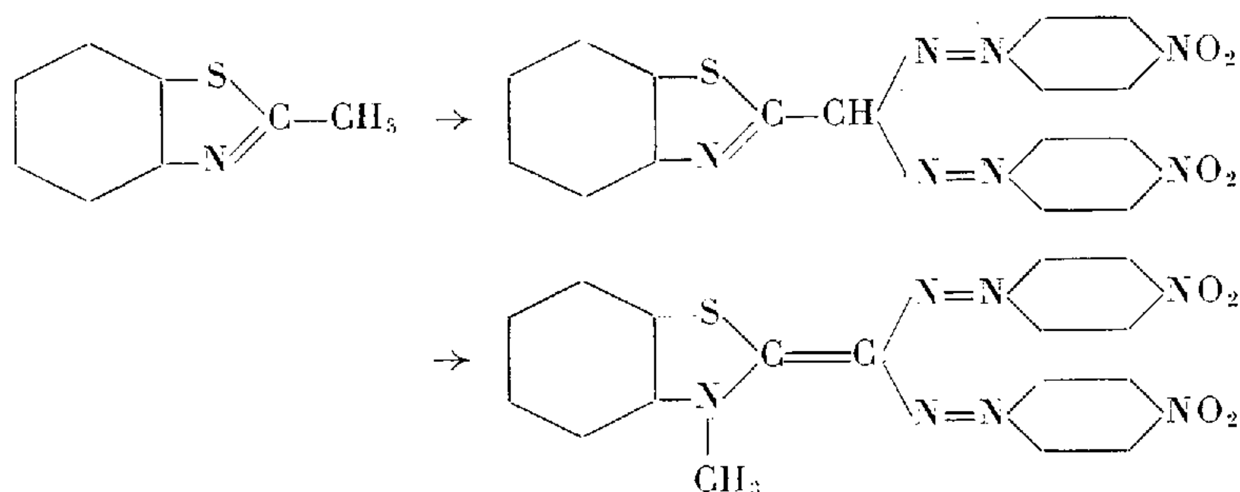
[1] F. PIERROT et H. WAHL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1049.

et Lebris ([2]), ([3]), on peut penser que les deux groupes azoïques sont probablement fixés sur le groupe méthyle en 2.

Cette hypothèse a été confirmée par méthylation (sulfate de méthyle en excès à 100°, pendant une vingtaine d'heures). Le produit de réaction, traité par un alcali, puis cristallisé dans la pyridine, forme des aiguilles violettes à reflets verts (D), F 292°,5, de composition : $N = 21,2\,\%$, $S = 7,07\,\%$, soit $C_{24}H_{15}O_4N_7S$ (théor., $N = 21,3\,\%$, $S = 6,94\,\%$).

La comparaison avec le produit (E) de copulation du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium sur les sels de diméthyl-2.2 benzothiazolium, par étude des spectres d'absorption en solution dans la pyridine pure (coloration violette), ou dans la pyridine en présence de base forte (coloration bleu vert), montre leur identité.

	D.			E.		
F.	292°,5.		Mélange 292°,5.	292°,5.		
Max. abs.	4 950 Å			4 950 Å		Pyridine M/50 000
$\varepsilon.10^{-4}$	4,06			4,10		
Max. abs.	4 500 Å	6 600 Å		4 500 Å	6 600 Å	id. + 0,1 % KOH
$\varepsilon.10^{-4}$	0,96	8,5		0,95	8,45	



Ainsi contrairement aux données de la littérature, le méthyl-2 benzothiazole copule avec le chlorure de *p*-nitrophényldiazonium en donnant simultanément un monoazoïque et un disazoïque, en quantités variables suivant les conditions expérimentales. La copulation n'a lieu qu'en milieu fortement acide ($pH < 3$), est très lente à température ordinaire, et les réactions secondaires rendent les séparations difficiles. Aussi, dans les meilleures conditions, nous avons isolé les produits purs avec des rendements de 30 % pour le monoazoïque et 6 % pour le disazoïque, par rapport à la théorie.

Cette copulation sur le groupe CH_3 du méthyl-2 benzothiazole paraît cependant anormale si l'on considère qu'elle résulte d'une substitution électrophile

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 631.

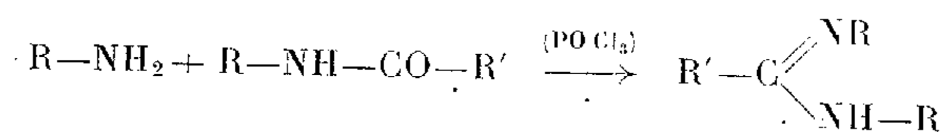
([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 587.

par le cation $Ar-N=N^+$ [*cf.* C. K. Ingold ([4]), L. P. Hammet ([5]), H. C. H. Zollinger ([6])]. En effet les autres substituants électrophiles (NO_2, SO_3H, Cl) s'introduisent en position 5 dans cette molécule ([7]). Il y a donc analogie avec le comportement de la glyoxaline qui copule en position 2, mais se nitre en 4 ou 5, et qui a fait l'objet d'une étude récente ([8]).

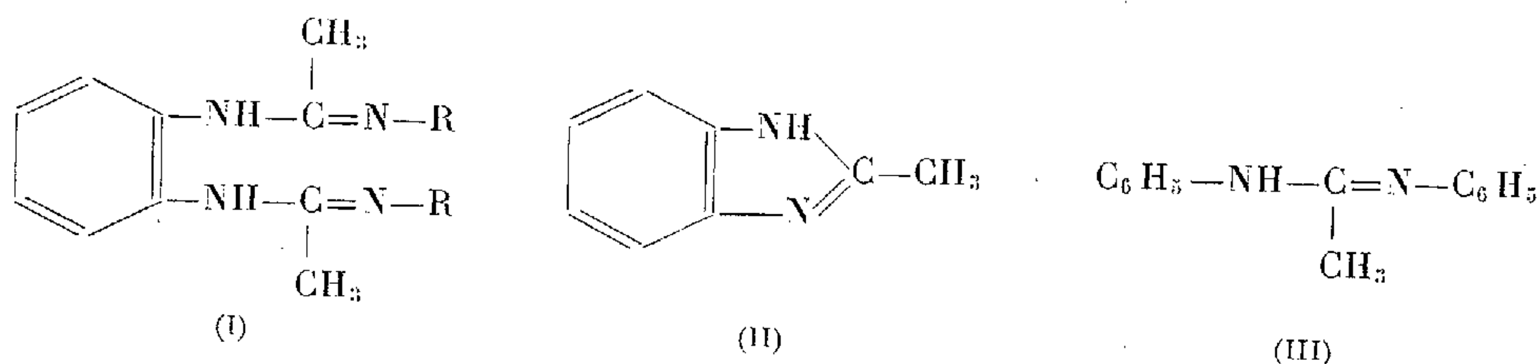
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acétanilide sur l'o-phénylènediamine.* Note de MM. **Georges Tsatsas** et **Raymond Delaby**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de l'acétanilide sur l'*o*-phénylènediamine en présence d'oxychlorure de phosphore conduit à la formation du méthyl-2 benzimidazole et de la N-N′-diphénylacétamidine.

Les amines aromatiques primaires opposées à leurs dérivés acylés en présence d'oxychlorure de phosphore donnent, avec d'excellents rendements, des amidines N-N′-disubstituées ([1]) suivant la réaction :



En vue d'obtenir des diamidines N-N′-disubstituées du type (I)



nous avons fait réagir, dans les mêmes conditions, l'acétanilide sur l'*o*-phénylènediamine. Il n'y a pas formation de diamidine, mais il se fait d'une part le méthyl-2 benzimidazole (II) et d'autre part la N-N′-diphénylacétamidine (III).

([4]) *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Bell and Sons, Londres, 1953, p. 297.

([5]) *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw Hill, Londres, 1940, p. 314.

([6]) *Chem. Rew.*, 51, 1952, p. 347.

([7]) L. G. Brooker, G. N. Keyes et WW. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 207; *cf.* J. Metzger, *Thèse*, Nancy, 1948, p. 51.

([8]) R. D. Brown, H. C. Duffin, J. C. Maynard et J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. London*, 1953, p. 3937.

([1]) Travaux inédits.

Ces composés prennent naissance par le mécanisme suivant : l'oxychlorure de phosphore transforme une molécule d'acétanilide en chlorure d'imide (IV), qui réagit à son tour sur une nouvelle molécule d'acétanilide pour aboutir finalement à la N-N'-diphénylacétamidine, en libérant une molécule de chlorure d'acétyle comme il a été démontré par ailleurs ([1]). Ce dernier acyle partiellement l'o-phénylènediamine; le produit monoacétylé ainsi formé se cyclise alors en méthyl-2 benzimidazole ([2]), suivant les schémas :

$$C_6H_5-NH-CO-CH_3 + POCl_3 \rightarrow C_6H_5-N{=}CCl-CH_3 \quad \text{(IV)}$$

$$C_6H_5-N{=}C(Cl)-CH_3 + NH(CO-CH_3)-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-N{=}C(CH_3)-NH-C_6H_5 + CH_3COCl$$

$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3COCl \rightarrow C_6H_4(NH-CO-CH_3)(NH_2) \rightarrow C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C-CH_3$$

Voici le mode opératoire : 1/50e de molécule de o-phénylènediamine et 2/50e de molécule d'acétanilide sont dissous dans le benzène sec ; après addition de 8 cm³ d'oxychlorure de phosphore, le mélange est soumis à l'ébullition durant 3 h. Le solvant et l'excès de l'agent de condensation sont éliminés sous pression réduite et le résidu est repris à l'eau bouillante. Les solutions aqueuses refroidies sont alcalinisées par la lessive de soude et les produits basiques huileux précipités sont extraits à l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther est dissous dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole 5 : 1 et la solution obtenue est chromatographiée à travers une colonne d'alumine. Les élutions sont menées successivement avec : mélange benzène-éther de pétrole 5 : 1, benzène, mélanges benzène-éther 5 : 1 puis 1 : 1, éther.

Nous isolons ainsi à l'aide du premier éluant un produit fusible à 132° : la NN'-diphénylacétamidine. Le mélange avec un échantillon de cette amidine obtenue par interaction de l'aniline et de l'acétanilide en présence d'oxychlorure de phosphore ([3]) ne présente aucun abaissement du point de fusion.

Un second produit a été obtenu par élution au moyen des solvants benzène-éther, qui, après cristallisation et sublimation sous vide poussé, fondait à 175° (Analyse : $C_8H_8N_2$, calculé %, C 72,70; H 6,10; N 21,20; trouvé %, C 72,74; H 6,14; N 21,0). C'est le méthyl-2 benzimidazole. En effet, nous l'avons préparé par une autre voie ([2]) : chauffage de l'o-phénylènediamine avec l'acide acétique, suivi de distillation et cristallisation dans l'eau; il fondait également à 175° ainsi que leur mélange.

([2]) A. Ladenburg, *Ber. der Deut. Chem. G.*, 8, 1875, p. 677.

([3]) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 184, 1877, p. 86.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et la coupure des éthers α-acétyléniques*. Note de MM. **Israël Marszak** et **Roland Epsztein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent : 1° la préparation des éthers α-acétyléniques par action des éthers chlorométhyliques sur les dérivés sodés des acétyléniques vrais dans l'ammoniac liquide; 2° la coupure de ces éthers acétyléniqnes sous l'action du chlorure d'acétyle en présence de traces de chlorure de zinc, conduisant aux dérivés chlorométhylés acétyléniques.

Poursuivant nos recherches sur les éthers acétyléniques (1), nous avons voulu voir s'il n'était pas possible de préparer ces composés par action des éthers α-halogénés sur les dérivés sodés des acétyléniques vrais dans l'ammoniac liquide.

Rappelons que l'action des organomagnésiens sur les éthers chlorométhyliques constitue, depuis Gauthier (2), une méthode importante d'obtention de certains de ces composés. On pouvait craindre ici que les éthers chlorométhyliques ne soient décomposés par l'ammoniac avant de donner lieu à la réaction voulue. Or, l'expérience nous a montré que, dans certaines conditions, cette réaction est parfaitement réalisable.

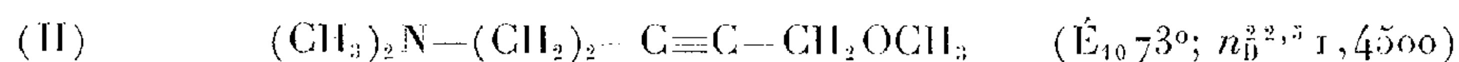
Ainsi, en introduisant goutte à goutte une solution éthérée d'éther monochlorométhylique dans une suspension, maintenue à —70° environ, de dérivé sodé de l'hexyne-1 dans l'ammoniac liquide, et en traitant, après quelques heures de contact à la même température, le mélange réactionnel par la méthode usuelle, nous avons obtenu le méthoxy-1 heptyne-2,



(I) $C_4H_9-C\equiv C-CH_2OCH_3$.

déjà connu (3), avec un rendement de 54 %.

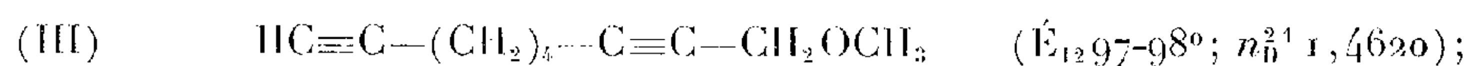
De façon analogue, nous avons obtenu avec un rendement de 73 %, à partir du diméthylamino-1 butyne-3 le diméthylamino-1 méthoxy-5 pentyne-3 (II), composé nouveau à notre connaissance.



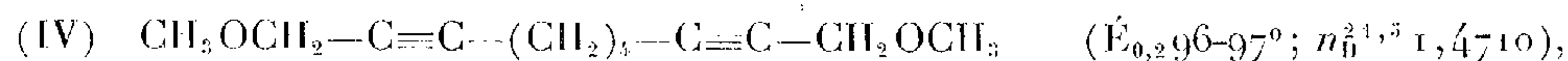
(II) $(CH_3)_2N-(CH_2)_2-C\equiv C-CH_2OCH_3$ (É$_{10}$ 73°; $n_D^{22,5}$ 1,4500)

Dérivé iodométhylé F 166°.

Avec l'octadiyne-1.7, nous avons eu, avec un rendement global très satisfaisant, le monoéther (III) et le diéther (IV),



(III) $HC\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CH_2OCH_3$ (É$_{12}$ 97-98°; n_D^{21} 1,4620);



(IV) $CH_3OCH_2-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CH_2OCH_3$ (É$_{0,2}$ 96-97°; $n_D^{21,5}$ 1,4710),

---

(1) Marszak, Diament et Guermont, *Mém. Serv. Chim. État*, 35, 1950, p. 67.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 16, 1909, p. 334.

(3) Hennion et Bell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1847.

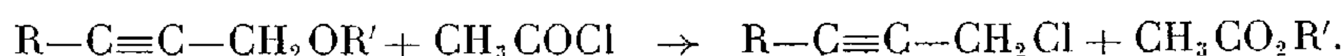
tous deux nouveaux également. On peut, suivant les conditions du travail, obtenir de façon prépondérante ou même presque exclusive, soit l'un, soit l'autre de ces deux composés.

Au cours de leur hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney, les éthers (II), (III) et (IV) absorbent la quantité théorique d'hydrogène et fournissent les éthers saturés correspondants ([4]), ([5]).

Il nous a paru intéressant également d'étudier la scission au niveau de l'oxygène des éthers acétyléniques. En plus de l'intérêt théorique que peut présenter cette étude, ces éthers sont en effet parfois plus aisément abordables que les alcools. En outre, diverses réactions sont plus faciles à réaliser avec les premiers qu'avec les derniers.

A part Eltekow ([6]) qui, en 1877, signala l'obtention d'alcool propargylique par hydrolyse acide de son éther éthylique, ce n'est que dans quelques cas particuliers que la scission de tels éthers semble avoir pu être effectuée sans destruction simultanée de la fonction acétylénique ([7]), ([8]). Il nous paraissait donc indiqué d'avoir recours à un agent de scission permettant d'opérer dans des conditions de température modérées. Aussi, nous avons choisi comme réactif le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, qui a fait ses preuves, en particulier pour la coupure des éthers benzyliques ([9]).

Il était à prévoir que dans le cas des éthers $R—C\equiv C—CH_2OR'$, où R' est un reste saturé, la réaction s'effectuerait, comme dans la série benzylique, suivant l'équation :



$$R—C\equiv C—CH_2OR' + CH_3COCl \rightarrow R—C\equiv C—CH_2Cl + CH_3CO_2R'.$$

C'est bien ce que l'expérience a confirmé.

Ainsi, en chauffant à 70°, pendant 2 h, l'éther méthylique de l'heptyne-1 *ol*-2 avec un léger excès de chlorure d'acétyle en présence de traces de chlorure de zinc, nous avons obtenu le chloro-1 heptyne-2 ([10]) avec un rendement presque quantitatif.

Il en est de même avec l'éther butylique de cet alcool, bien que la séparation du chloroheptyne et de l'acétate de butyle soit moins aisée.

La scission s'effectue également de façon satisfaisante avec le diéther diacétylénique $CH_3OCH_2—C\equiv C—(CH_2)_4—C\equiv C—CH_2OCH_3$, qui a fourni le dichlorure $ClCH_2—C\equiv C—(CH_2)_4—C\equiv C—CH_2Cl$, $É_{0,4}$ 105°; n_D^{23} 1,5120.

([4]) GUERMONT, *Thèse*, Paris, 1954.

([5]) PAUL et RIOBÉ, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1185.

([6]) *Ber.*, **10**, 1877, p. 1903.

([7]) MOUREU, DUFRAISSE et BLATT, *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 1924, p. 1412.

([8]) NAZAROW, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1938, p. 726.

([9]) QUELET, *Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1391.

([10]) NEWMAN et WOTIZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1945, p. 1292.

Ce composé, transformé en diiodure, a donné avec la triméthylamine le sel d'ammonium quaternaire :



$$I(CH_3)_3N-CH_2-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CH_2-N(CH_3)_3I,$$

déjà connu ([4]).

Enfin, l'éther symétrique $C_4H_9-C\equiv C-CH_2OCH_2-C\equiv C-C_4H_9$ ([5]) a fourni un mélange d'acétoxy-1 et de chloro-1 heptyne.

Ce travail ouvre une nouvelle voie de passage des acétyléniques vrais à leurs dérivés chlorométhylés. Nous cherchons à étendre ces réactions à d'autres cas, en particulier à l'acétylène lui-même.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure réelle de la cellulose sèche et mouillée.* Note de Mme **Paulette Antzenberger**, MM. **Gérard Fournet** et **Jean Rogué**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le plan perpendiculaire à l'axe de fibre, la cellulose sèche aurait une densité électronique assez homogène en général, mais très perturbée à petite distance (distorsions locales de la maille), tandis que la ramie mouillée, plus hétérogène à cause des zones gonflées, présente des zones cristallines presque parfaites dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 Å perpendiculairement au plan des anneaux glucose.

Nous avons comparé entre elles deux fonctions exprimant la probabilité de trouver deux électrons à une distance x l'un de l'autre : la fonction $p(x)$ calculée d'après un modèle de structure de la cellulose, et la fonction $C(x)$ obtenue à partir des diagrammes de diffusion de rayons X de la ramie.

Détermination de la fonction $p(x)$. — Nous avons pris pour point de départ un modèle structural donné de cellulose (K. H. Meyer et L. Misch) ([1]) pour lequel nous avons calculé une fonction $p(x)$ de répartition des densités électroniques des atomes projetés sur un plan perpendiculaire à l'axe de fibre. Nous avons montré que si l'on pouvait exprimer les facteurs de structure des diverses espèces d'atomes au moyen de

$$F_A(h) = \sum_p M_{A,p}\, e^{-k_{A,p}^2 h^2},$$

l'expression de $p(x)$ est relativement simple ([2]). Deux termes suffisent à donner aux valeurs de $F_A(h)$ un accord très satisfaisant avec celles de R. Mac Weeny ([3]). Ce procédé a l'avantage de nous dispenser de poser :

$$F_A(h) = Z_A f(h)$$

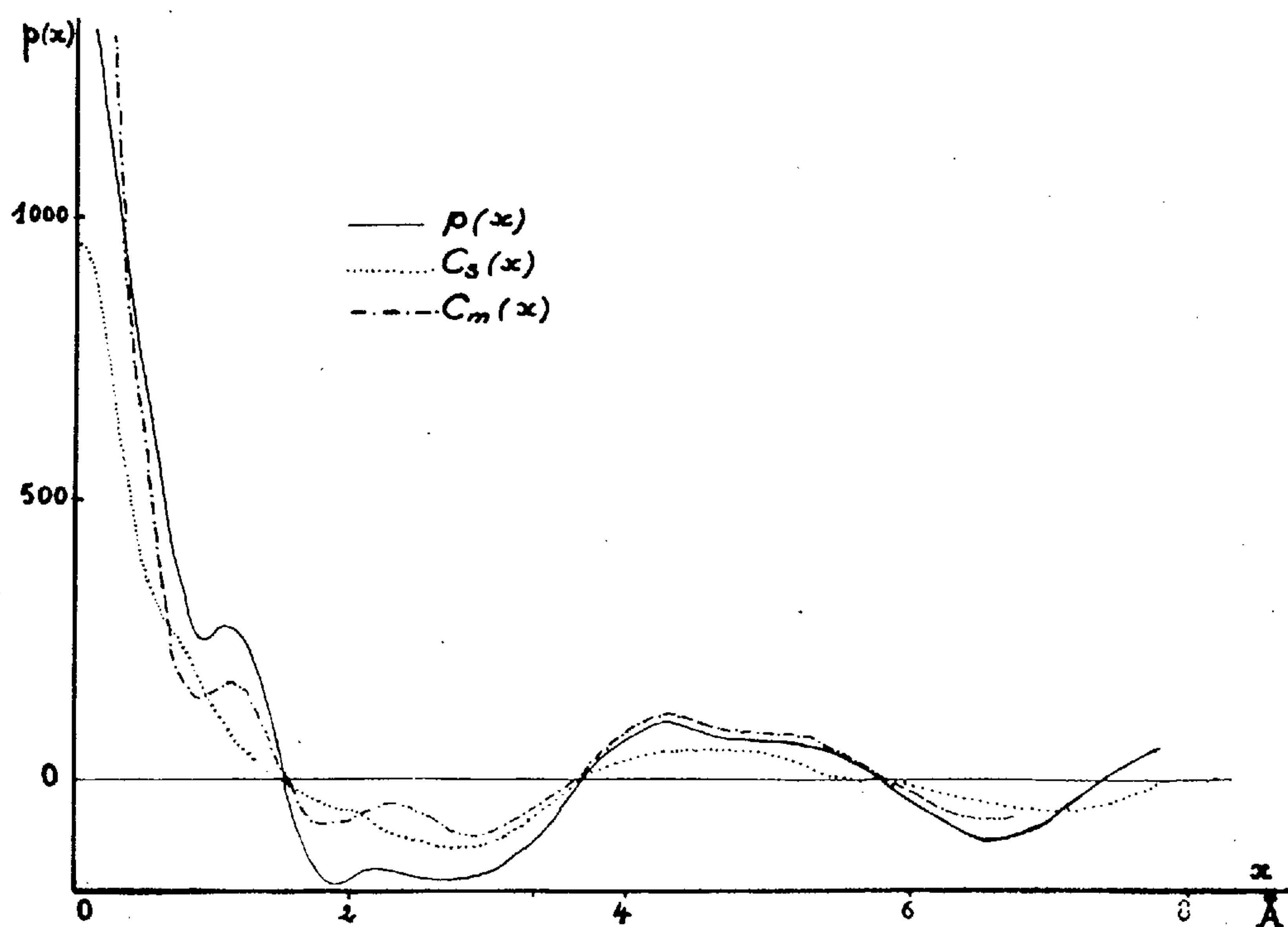
où Z_A est le nombre atomique du corps d'espèce A.

([1]) *Helv. Chem. Acta*, 20, 1937, p. 232.

([2]) G. Fournet, non publié.

([3]) *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 513.

Dans l'expression de $p(x)$ intervient $\rho_{AB}(r)$, c'est-à-dire l'excès — pris par rapport à la densité volumique d'atomes d'espèce B — de la densité locale d'atomes d'espèce B autour d'un atome d'espèce A. $\rho_{AB}(r)$, fonction théoriquement continue de la distance r entre les atomes A et B, ne peut être calculée; aussi l'avons-nous remplacée par le résultat d'une statistique des couples d'atomes distants de r. Notre procédé de recensement revient à négliger l'influence des couples d'atomes distants de plus de 10 Å, mais n'affecte pas sensiblement l'allure de la courbe $p(x)$, pour $0 < x < 8$ Å.



Détermination des fonctions $C(x)$. — Les diagrammes de diffraction de rayons X sont pris en rayonnement monochromatique très pur et très intense (Cu Kα), tout le montage étant dans le vide ([4]). Après dépouillement et corrections, les données photométriques nous fournissent les intensités *en valeur absolue*, en fonction de l'angle, pour toute la zone équatoriale du diagramme. On calcule par inversion de Fourier-Bessel la fonction $C(x)$ de répartition des densités électroniques projetées sur le plan perpendiculaire à l'axe de fibre, soit $C_s(x)$ pour la ramie sèche et $C_m(x)$ pour la ramie mouillée.

On compare la courbe $p(x)$ théorique avec les courbes expérimentales $C_m(x)$ et $C_s(x)$ et constate une bonne concordance dans le cas de la ramie mouillée,

([4]) G. Fournet, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 74, 1951, p. 37.

au moins jusqu'à 8 Å. Dans le cas de la cellulose sèche, on note déjà, vers 1 Å, une perturbation due probablement à des distorsions de la maille. L'exploitation directe des diagrammes de diffraction (largeur des raies, examen du fond continu et de la forme des raies) confirme ces idées. La ramie à l'état mouillé donne un diagramme de type cristallin répondant au modèle de Meyer et Misch. Perpendiculairement à l'axe de fibre, elle se présenterait comme un assemblage de régions bien ordonnées sur une épaisseur d'environ 100 Å dans la direction perpendiculaire au plan (002) des anneaux glucose, alternant avec des régions de densité électronique très différente, où l'eau est très probablement dominante.

Nos résultats complets paraîtront dans un autre Recueil.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure de la naphtazarine* (5.8-*dihydroxy 1.4-naphtoquinone*). Note de M[lle] **Claudine Billy**, transmise par M. Charles Mauguin.

Les cristaux de naphtazarine, préparés suivant la méthode de Toribara (1), sont monocliniques, et se présentent sous la forme de fines aiguilles rouge sombre, dont l'allongement est parallèle à l'axe cristallographique b.

Ces cristaux ont été soumis à la diffraction des rayons X au moyen de la chambre de Weissenberg. Tout le réseau réciproque accessible au rayonnement K_α du cuivre a été exploré. Les clichés obtenus ne présentent de taches observables que dans le domaine de $\sin\theta < 0{,}7$.

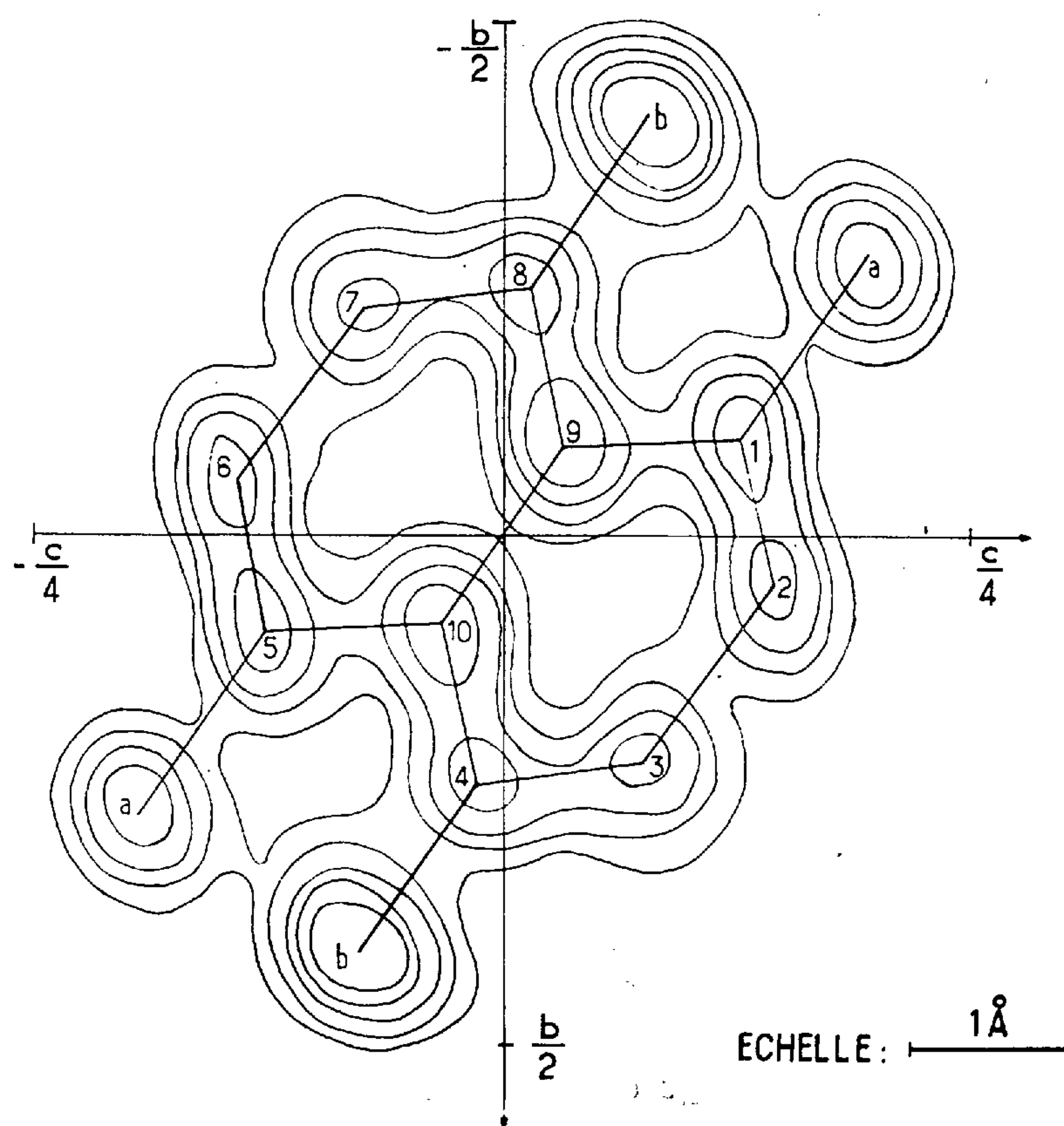
La maille est définie par les paramètres suivants : $a = 5{,}40$ Å, $b = 6{,}40$ Å, $c = 11{,}86$ Å, $\beta = 91°23'$, et contient deux molécules. A l'exception du paramètre c, ces valeurs sont celles données par W. Shand (2) : $a = 5{,}41$ Å, $b = 6{,}40$ Å, $c = 12{,}81$ Å, $\beta = 91°32'$.

Les extinctions de l'équateur $(h0l)$ et de la série $(0k0)$ suggèrent le groupe spatial $P2_1/c$ qui est centrosymétrique avec quatre positions générales, ce qui indiquerait une centrosymétrie pour la molécule. D'après le spectre d'absorption dans l'infrarouge étudié par D. Hadzi et N. Sheppard (3), les liaisons hydrogène-oxygène ne sont pas symétriques. Notre résultat doit donc s'interpréter, soit comme l'effet d'un arrangement statistique des molécules non centrosymétriques, soit comme une pseudo-symétrie liée au trop petit nombre de réflexions observées.

L'analyse de la structure a été effectuée par l'utilisation de la fonction de Patterson calculée dans trois dimensions. Le plan d'indices (112) semblant contenir tous les pics, la section Patterson faite suivant ce plan donne l'orien-

(1) *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1352.
(2) *Structure Reports*, II, p. 696.
(3) *Trans. Far. Soc.*, n° 381, 50, Part 9, Sept. 1954.

tation de la molécule. En plaçant le pseudo-centre de symétrie de chaque molécule suivant les deux positions particulières du groupe $P2_1/c$, toutes les coordonnées atomiques sont déterminées.



La projection XZ de la densité électronique calculée au moyen des séries de Fourier ne donne pas de pics bien définis. La projection de Fourier suivant l'axe *a* (représentée sur la figure) est mieux résolue. Des séries différence ont permis une meilleure localisation des atomes. On a ainsi déterminé les coordonnées des atomes de l'unité asymétrique qui sont portées dans le tableau suivant :

	C_1.	C_2.	C_3.	C_4.	C_{10}.	O_a.	O_b.
$\frac{x}{a}$	0,180	0,347	0,363	0,190	0,007	0,163	0,207
$\frac{y}{b}$	−0,093	0,053	0,220	0,240	0,085	−0,277	0,410
$\frac{z}{c}$	0,127	0,143	0,075	−0,013	−0,032	0,193	−0,077

La normale au plan de la molécule ainsi déterminé fait avec l'axe *b* un angle

de 58°54′. Ce chiffre est à confronter avec celui de M. T. Rogers ([4]) déduit des mesures de l'anisotropie magnétique de la naphtazarine (60°48′).

La structure proposée dans cette Note doit être considérée comme une première approximation, point de départ d'une analyse plus précise.

GÉOLOGIE. — *Note préliminaire sur les pistes et les restes osseux de Vertébrés du Basutoland (Afrique du Sud).* Note de M. **Paul Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La paléontologie du Basutoland ([1]) est encore assez mal connue, malgré divers travaux de Du Toit, S. Dornan, G. M. Stockley, etc. L'étage du Stormberg (Trias sup.-Lias ?), formant la presque totalité des affleurements sédimentaires de ce pays, y est du reste très pauvre en pièces osseuses bien conservées. Cette faune terminale de la série de Karroo a cependant un grand intérêt théorique.

a. Restes osseux. — Comme on le sait, le niveau moyen du Stormberg (Red beds) est le plus fossilifère. Aux environs de Maphutseng (Sud de Mohale's Hoek), nous y avons déjà reconnu trois niveaux d'argile à pièces osseuses éparses, et deux horizons de conglomérat ossifère à dents et os roulés. Leur exploitation assez ingrate est en cours, ainsi que celle de divers gisements découverts en d'autres points du pays par Victor Ellenberger ou par nous-même. Les pièces les plus abondantes sont des dents lancéolées assez petites, probablement de Dinosauriens carnivores.

b. Pistes de Vertébrés. — E. Casalis et Th. Arbousset ont remarqué il y a plus de 100 ans les remarquables dalles à grandes empreintes tridactyles fréquentes dans les grès fins du Cave Sandstone (Stormberg supérieur). S. Dornan les a étudiées en détail. On peut les attribuer à des Dinosauriens Ornithopodes (Stockley).

Nous avons entrepris un relevé systématique des pistes de ce niveau et de celles, beaucoup plus rares, des niveaux sous-jacents. Ces empreintes de dimensions variées (0,60 à 0,03 m) appartiennent à des types assez divers. Les plus fréquentes sont tridactyles. D'autres laissent compter deux, quatre ou cinq doigts.

Certaines pistes sont accompagnées de cupules (gouttes de pluie ou grêlons) et d'autres fins « fossiles physiques ».

Le présent croquis figure une dalle de grès à empreintes, intéressante à des titres divers. Chose assez remarquable, elle appartient au niveau de Molteno, très pauvre en pistes. Elle affleure au gué du torrent de Seobeng,

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1506.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 793.

près de la Mission de Léribé. Cette dalle de 12 sur 6 m environ est actuellement en excellente condition, mais dans un site où sa conservation



paraît précaire. L'on distingue avec une grande netteté *trois types principaux d'empreintes* : *a*. Des empreintes tridactyles de Dinosauriens

bipèdes probables; *b*. Des pistes proches du type « *Cheirotherium* », attribuables à un grand Amphibien (détail en [*d*]); *c*. Une très belle piste (28 empreintes d'un grand quadrupède digitigrade énigmatique à cinq doigts écartés (détail en [*e*]). On note enfin (*f*) quelques débris végétaux.

Cette dalle exceptionnelle sera décrite ailleurs plus en détail. Le Basutoland deviendra certainement une terre classique, sinon pour ses fossiles osseux, en tout cas par la riche moisson de pistes variées de Vertébrés que ces premières recherches laissent espérer.

GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique hercynienne de Mechrâ Benâbbou* (*Maroc occidental*). Note de M. **Marcel Gigout**, présentée par M. Paul Fallot.

La complexité structurale du Paléozoïque dans la région de Mechrâ Benâbbou s'explique par un fossé hercynien dont j'ai décrit les caractéristiques principales ([1]). Une carte géologique au 1/20 000e, à paraître dans les travaux de l'Institut scientifique chérifien, amorce des études de détail.

Les bouleversements tectoniques à l'intérieur du fossé sont tels qu'il est difficile de dégager des lignes directrices. On voit fréquemment des affleurements minuscules et pressés de terrains variés. Les cassures, marquées par les contacts, des miroirs de friction ou des brèches tectoniques, sont subverticales ou très inclinées. Ce sont les calcaires du Dévonien moyen et du Viséen supérieur et les grès du Strunien qui forment l'essentiel de ces échardes. Ils n'ont d'ailleurs pas le même comportement : tandis que les grès cassent, les calcaires se déforment de façon plastique; on observe même des brèches tectoniques curieuses dont les éléments sont de Strunien gréseux et le ciment de calcaire dévonien. Par contre, les schistes du Dévonien inférieur jouent le rôle d'une pâte.

Le fossé a, dans le détail, une forme étoilée. Il se prolonge au Sud-Ouest par une cassure importante dans la zone de métamorphisme général, jusqu'au batholite granitique des Rehamna qui paraît cicatriser la partie profonde de l'accident. La limite Nord-Est du fossé est cachée. Ses autres bords sont d'importantes flexures avec failles en gradins, d'un rejet total voisin du millier de mètres, recoupées par des failles obliques.

Les déformations proprement tectoniques se sont échelonnées pendant le Carbonifère. On peut pénétrer le déroulement des phénomènes, sans en dater de façon précise les épisodes à cause de l'incertitude qui plane sur l'âge des conglomérats de Mechrâ Benâbbou. Les mouvements sont encore faibles avant le Viséen supérieur. Immédiatement après se situe une montée de gabbro. Les déformations majeures sont westphaliennes, antérieures

([1]) M. Gigout, *Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 86, 1951, p. 229.

aux conglomérats de Mechrâ Benâbbou. Ce sont d'abord des compressions par contraintes Ouest-Nord-Ouest Est-Sud-Est, direction générale valable pour toute la chaîne principale de la mésèta; elles produisent des plis peu serrés semblables à ceux d'Imfout et de Casablanca. Viennent ensuite des cassures de deux systèmes, longitudinales et transversales. Puis l'établissement du fossé suppose une phase de distension, bien que la présence de flexures aux limites appelle également des compressions. Ces *compressions de seconde phase produisent l'écaillage intense du centre du fossé.* La disposition structurale des roches dures au voisinage de la localité de Mechrâ Benâbbou s'expliquerait par deux plis, cassés longitudinalement, puis transversalement avec décrochements; *ces plis sont Est-Ouest, donc orthogonaux à la direction générale, et arqués*; je suppose qu'ils ont été produits par le bord Nord du fossé, arqué de la même façon, qui a dû s'enfoncer comme un coin dans le cœur désagrégé du fossé, sous l'effet du serrement général qui s'est manifesté en direction Ouest-Nord-Ouest Est-Sud-Est. Les masses calcaires des environs de la localité de Mechrâ Benâbbou comportent des noyaux ascendants (cote 303) et des fragments d'anticlinaux encaissés (cotes 271 et 297).

L'accentuation progressive du fossé entraîne le dépôt des conglomérats de Mechrâ Benâbbou qui a dû commencer dès le Westphalien. Ceux-ci sont redressés, surtout en bordure, mais il faut faire la part d'une stratification originellement inclinée. Des laves acides sont mélangées aux conglomérats. Des contraintes Ouest-Nord-Ouest Est-Sud-Est (*troisième phase de compression*) plissent en synclinal l'appareil volcanique de la cote 287.

L'orogénèse hercynienne comporte donc ici au moins trois phases distinctes de compression, de direction générale probablement constante. Les modestes déformations d'âge secondaire reprennent certaines lignes de la tectonique hercynienne. L'orogénèse tertiaire est à peine sensible.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur un mode particulier d'écoulement à la mer des eaux continentales sur la côte du Roussillon. Formes frustes du même phénomène dans la région de Valras.* Note de M[lle] **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Par suite de l'alluvionnement intense, certains fleuves de la côte du Roussillon ont tendance à colmater leurs embouchures en sorte qu'ils gagnent difficilement la mer en période d'étiage. Une part importante de leur débit infiltré dans les alluvions littorales gagne la mer par de courts émissaires permanents, alimentés par l'affleurement de la nappe phréatique et intercalés entre les embouchures principales.

En période d'étiage, les fleuves du Roussillon ont leurs embouchures plus ou moins colmatées par les alluvions et gagnent péniblement la mer,

alors que des cours d'eau de minime importance, prenant leur source au voisinage immédiat de la côte, présentent en permanence des profondeurs insolites et parfois même des embouchures permanentes. Le Professeur Petit, nous ayant signalé ces faits d'apparence paradoxale, nous en avons recherché l'explication.

Tandis que l'Agly, issu des collines calcaires des Corbières, dépose relativement peu de sédiments dans son cours inférieur et que son embouchure est permanente, bien qu'obturée en été par une barre graveleuse sous-marine, les cours inférieurs du Tech et de la Têt sont par contre très alluvionnés et leurs rives, nettement surélevées, apparaissent au voisinage des embouchures comme des levées d'inondation. De caractère deltaïque, ces embouchures sont plus ou moins encombrées d'atterrissements et fermées chacune par une barre sableuse coupée d'un très petit nombre de chenaux temporaires, étroits, et sujets à de fréquentes migrations au gré des variations d'orientation des vents et des vagues. Les embouchures elles-mêmes sont instables dans leur ensemble car, depuis 1936, l'embouchure de la Têt s'est déplacée d'environ 1 km vers le Sud, et celle du Tech, d'au moins 2 km dans la même direction (les anciens graus et les bras morts sont encore bien visibles).

Par contre, entre les embouchures de ces fleuves, dans les plaines basses qui s'étendent en arrière du cordon littoral, il existe des ruisseaux très courts, comme ceux de Saint-Cyprien, qui, même pendant l'été, s'écoulent régulièrement à la mer par des graus à peu près permanents et qui, sauf occasionnellement sur une petite longueur à leur extrémité, demeurent généralement bien dégagés, tandis que d'autres, comme le Bourdigou et le Creux du Canet, conservent toute l'année des profondeurs très supérieures à celles des grands étangs du Golfe du Lion.

Situé entre les cours de l'Agly et de la Têt, le Bourdigou, allongé et divisé en deux bras qui le prolongent vers l'amont en direction de ces deux fleuves, est peut-être un ancien cours inférieur qui leur a été commun, mais il ne reçoit plus que de minces ruisseaux. La profondeur du Bourdigou atteint 3 ou 4 m et le fond est vaseux ; les rives sont encombrées de roselières étendues et il débouche à la mer par un grau à peu près permanent, bien que bordé de dunes. Le Creux du Canet est formé de trois bassins disposés en chapelet et communiquant par d'étroits goulets. L'ensemble, bordé de roselières, s'étend en direction Sud-Sud-Est, à moins de 1 km au Sud de l'embouchure de la Têt. La profondeur du bassin le plus voisin de la mer atteint environ 7 m. Sans doute en raison de la proximité de l'embouchure de la Têt, le grau est obstrué par les sables.

Ce régime hydrologique très particulier peut s'expliquer par le mécanisme suivant. Pendant la saison humide le débit considérable des fleuves catalans leur permet de franchir ou d'entraîner les alluvions qui encombrent

leur cours inférieur, du moins tant que les ensablements ne sont pas trop importants; d'autres embouchures peuvent alors se former à la faveur de points faibles du cordon littoral. En période d'étiage au contraire, le volume des alluvions déposées dans leur cours inférieur entrave l'écoulement des fleuves vers la mer et une grande partie des eaux s'infiltre dans les limons des plaines d'inondation. Elles gagnent par percolation les régions les plus basses situées derrière le cordon littoral et finissent par y affleurer en donnant naissance à des marécages drainés par de courts ruisseaux côtiers. Selon les conditions locales, ces ruisseaux s'écoulent directement à la mer, comme dans la région de Saint-Cyprien, ou convergent, comme les ruisseaux du Bourdigou, vers des dépressions plus importantes qui, naturellement, sont également alimentées par les eaux des nappes aquifères des alluvions dans lesquelles elles sont creusées. Ces dépressions qui sont probablement d'anciennes embouchures, se transforment en étangs permanents dont le trop-plein s'écoule à la mer par des graus dont la plupart se maintiennent constamment ouverts.

Il apparaît ainsi que tout le système hydrologique littoral du Roussillon n'est autre chose que l'affleurement de la nappe phréatique des alluvions, dans les zones déprimées. Alimenté uniquement par percolation, il ne reçoit pas, ou peu, de sédiments; même en période d'inondation, les éléments fins doivent seuls accéder aux régions déprimées, les roselières retenant les matériaux plus grossiers. Ceci explique le maintien, au premier abord paradoxal, de ces dépressions.

Les cours d'eau la Riberette et la Massane, issus des Albères et dont les graus, plus ou moins ensablés, sont intermittents, peuvent être considérés comme un stade intermédiaire entre les fleuves véritables et ces émissaires côtiers.

D'une manière analogue, la région de Valras est caractérisée par la présence, derrière le cordon littoral, d'étangs plus ou moins temporaires, souvent prolongés vers l'amont par de courts ruisseaux et allongés perpendiculairement à la mer entre les fleuves côtiers, dont ils sont sans doute d'anciennes embouchures. Mais à la différence des fleuves catalans, les cours d'eau languedociens s'écoulent régulièrement à la mer, même pendant l'été. Ceci est dû, à la fois, à un alluvionnement moins actif et à l'entretien de leurs embouchures, protégées des ensablements marins par des jetées fréquemment draguées. Il en résulte que les eaux d'infiltration ne sont pas assez abondantes pour assurer l'alimentation permanente des dépressions par les nappes aquifères : celles-ci ne se remplissent qu'à la suite de fortes pluies.

Ainsi donc, le régime hydrologique littoral de la région de Valras ne semble différer de celui du Roussillon que par le fait qu'il est temporaire et non permanent.

GÉOLOGIE. — *Sur le problème de l'eustatisme.* Note de M. **André Rivière**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les variations du volume de la partie émergée de la lithosphère — quelles qu'en soient les causes, internes ou externes — se répercutent nécessairement sur le niveau océanique, provoquant des variations parfois amplifiées par l'eustatisme glaciaire.

Le problème de l'eustatisme semble pouvoir être abordé théoriquement si l'on admet la *constance des volumes* respectifs de la lithosphère et de l'hydrosphère, hypothèse probablement très voisine de la réalité lorsque des durées géologiques trop longues ne sont pas en jeu. Dans ces conditions, toute augmentation de volume (quels qu'en soient le mécanisme et les causes) de la partie des masses continentales situées au-dessus du niveau de référence défini par la surface océanique implique *nécessairement* (en négligeant les variations dues à la compressibilité et aux réarrangements pétrographiques) une diminution de la partie de la lithosphère située au-dessous de ce niveau de référence et, en conséquence, un abaissement *eustatique* compensateur du niveau océanique. Inversement, toute diminution (quelles qu'en soient les causes, érosion ou affaissements) du volume de la partie des masses continentales situées au-dessus du niveau de référence correspondant au niveau océanique implique *nécessairement* une augmentation équivalente (aux mêmes approximations près que précédemment) du volume de la lithosphère situé au-dessous des océans, donc une diminution du volume susceptible d'être occupé par les eaux océaniques et par suite, une remontée *eustatique* de celles-ci.

Ainsi, lorsque les phénomènes géologiques sont envisagés à l'échelle de l'ensemble du globe terrestre, l'hypothèse eustatique prend un caractère d'*évidence logique* (indépendant de toute théorie structurale ou orogénique) qui ne semble pas avoir été nettement perçu. La notion d'eustatisme paraît donc pouvoir être admise sans qu'il soit nécessaire d'en rechercher une vérification géologique (qui serait nécessairement de caractère statistique) et il semble que le paléogéographe puisse légitimement l'utiliser, en quelque sorte à la manière d'un *axiome fondamental*, dans l'interprétation des grands faits de la stratigraphie.

Il en résulte essentiellement qu'à chaque époque géologique, le niveau général des mers — pour autant que l'ensemble des données de la stratigraphie permette de l'apprécier — se trouve donner une indication sur le *degré de déformation* de la lithosphère par rapport au géoïde théorique. De ce point de vue, les transgressions généralisées (comme celles du Cambrien et du Crétacé supérieur) succédant à des périodes de calme tectonique relatif, caractérisées par l'érosion (ou parfois par l'affaissement)

des orogènes, s'interprètent sans difficultés. De même, si les périodes de régression généralisée succèdent aux phases orogéniques majeures plutôt qu'elles n'en sont contemporaines, cela ne tient-il pas au fait, généralement admis, que les phases majeures de surrection des massifs sont le plus souvent postérieures aux plissements ? Bien entendu, ces conclusions ne sont valables qu'à très grande échelle et ne sauraient exclure l'effet parfois contraire, mais relativement de peu d'importance quantitative, des déformations locales de la lithosphère. Par ailleurs, le fait que les époques marquées par une surrection généralisée des orogènes se trouvent avoir été par surcroît des périodes d'abaissement du niveau absolu des mers (donc d'un accroissement supplémentaire d'altitude) permet de comprendre pourquoi l'eustatisme glaciaire (qui n'a jamais été contesté) est venu si souvent surajouter ses effets à ceux de l'eustatisme primaire lié aux déformations de la lithosphère. On est irrésistiblement conduit à se demander si les grandes surrections orogéniques n'ont pas eu, dans le déclenchement des grands phénomènes glaciaires, un rôle beaucoup plus important que celui qui est généralement admis.

On remarquera enfin que les considérations qui viennent d'être développées restent qualitativement valables, même si l'on admet (comme on a tendance à le faire actuellement) un lent accroissement de l'hydrosphère. Les variations eustatiques précédemment envisagées se superposeraient simplement à la très lente montée des eaux.

GÉOLOGIE. — *Le rôle du gel dans la fissuration des galets de roche calcaire.* Note de M. **Eugène Bonifay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les fissures ou craquelures, portées par des galets de roche calcaire dans certaines formations quaternaires, rappellent les fentes de retrait qui apparaissent à la surface des roches argileuses qui se dessèchent et ont été souvent imputées à la dessiccation. Il est par contre connu depuis longtemps que l'action du gel, ou de fortes variations thermiques, se traduit par des enlèvements d'éclats prenant souvent la forme de cupules, surtout sur des galets de roches non poreuses (silex) [1].

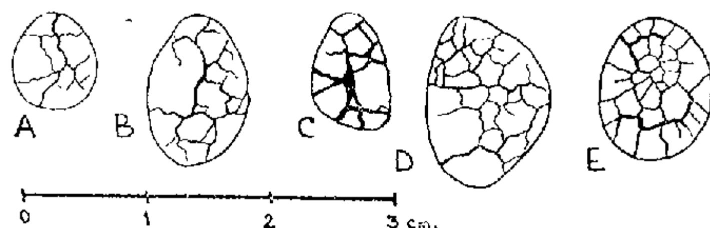
En 1949 P. Bout, remarquant que les nodules et galets craquelés se trouvent toujours inclus dans des formations de type « périglaciaire », attribua au gel un rôle dans leur formation. Mais cet auteur pensa également que les fissures étaient le résultat d'une contraction de la masse du galet, sous l'action d'un gel intense et prolongé [2].

---

(1) H. Alimen, *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, 41, 1944; A. Bigot, *Bull. Soc. Linnéenne de Normandie*, 9e série, 4, 1944-1945, p. 67-69.

(2) *Bull. Soc. Acad. du Puy et de la Haute-Loire*, 29, 1949, p. 61-62.

Pour essayer de mieux comprendre la genèse de ces phénomènes, et les conditions paléo-climatiques qu'ils impliquent, nous avons fait trois expériences, en prenant comme matériel des petits galets de roche calcaire et en les soumettant à des alternances de gel et de dégel.



Galets fissurés. — A et B : fissures produites expérimentalement; C, D et E : Galets fissurés provenant des niveaux magdaléniens de la grotte de l'Adaouste (Jouques, Bouches-du-Rhône).

Ces trois expériences ont porté sur un total de 600 petits galets ayant des dimensions de 1 à 3 cm, de deux origines différentes : les uns (194 sur 600) en calcaire homogène et non poreux (provenant de la Foux-de-Nans, Var), les autres en calcaire généralement poreux, prélevés dans des couches ne contenant aucun galet craquelé du gouffre et de la grotte de l'Adaouste (Bouches-du-Rhône). Les deux premières expériences ont été réalisées (février-mars 1954) à l'Institut de Paléontologie Humaine. Les galets étaient enfermés dans des tubes ou des boîtes étanches après avoir trempé durant 24 h dans de l'eau, puis refroidis huit fois à des températures comprises entre — 15 et — 20°. Entre chaque congélation le matériel expérimenté était réchauffé jusqu'à + 15° environ. La troisième expérience a consisté simplement à placer les lots de galets dans un réfrigérateur, à — 5°, avec un réchauffement de quelques heures tous les jours (+ 15 à + 20°) pendant une vingtaine de jours.

Les résultats de ces expériences ont été les suivants : nous avons obtenu la formation de craquelures caractéristiques sur 15 galets, tandis qu'une vingtaine d'autres ont eu des petits enlèvements en cupules.

Les observations faites en cours d'expérience nous ont montré que :

1° Le nombre de cycles gel-dégel est le facteur le plus important. C'est de lui que dépendent le pourcentage de galets fissurés et l'intensité de ces phénomènes. Les premières fissures apparaissent en général vers la troisième ou la quatrième congélation. Une première fissure se produit, qui s'élargit et s'allonge au cours des gels suivants, tandis que d'autres viennent la recouper. A partir de cette ébauche de réseau se forment des fissures secondaires, qui évoluent ensuite en s'accentuant et se multipliant. Au cours de la troisième expérience un lot de galets est resté gelé en permanence pendant une vingtaine de jours, à — 5°; nous n'y avons observé aucun galet éclaté, tandis que les lots soumis à un dégel journalier en ont produit quelques-uns. Notons que la densité du réseau de fissures produit expérimentalement, et surtout la largeur et la profondeur de

celles-ci, ont été loin d'égaler celles de certains éléments naturels qui ont leur surface entièrement craquelée.

2° La porosité du galet intervient, et donc sa nature lithologique. Les galets qui se fissurent en premier sont ceux en calcaire très poreux (roche naturellement poreuse, ou galets ayant subi une certaine altération). Lorsque la périphérie seulement du galet est altérée, et rendue plus perméable, elle a tendance à se détacher en copeaux. La congélation des galets en calcaire non poreux n'a donné aucun résultat, bien qu'ils aient été placés dans les mêmes conditions expérimentales que les autres.

3° L'intensité du froid intervient également : huit cycles gel-dégel avec des températures atteignant — 20° suffisent pour produire des craquelures sur 3 à 12% des galets de roche poreuse expérimentés. Par contre, les lots soumis 20 fois à des températures de — 5° n'ont eu que 4 % de galets portant des éclatements, et seulement 1 % de galets avec des fissures peu caractéristiques. Il semble donc que la formation des galets craquelés demande des conditions de milieu plus rigoureuses que pour les simples enlèvements d'éclats en cupule.

4° C'est donc bien le gel qui est la cause de la fissuration des galets, comme le pensa P. Bout, mais les observations que nous avons pu faire en cours d'expérience, tout comme l'analyse des documents recueillis sur le terrain, nous montrent que cette action du gel ne peut en aucune façon se ramener à une dessiccation. La production des premières fissures est liée à la pression exercée par l'eau contenue dans le galet, qui se congèle : le galet éclate par augmentation de volume, et non par diminution de celui-ci, ce qui explique que le déclenchement de ces actions demande des températures très basses; lorsque la fissure est produite, elle évolue sous l'action de l'eau qui la remplit au dégel et qui augmente de volume en se solidifiant au cours du gel suivant.

Il semble donc, d'après ces résultats, que la production de craquelures sur les galets de roche calcaire nécessite, dans la nature, un climat froid avec des amplitudes thermiques assez importantes pour provoquer des dégels fréquents : climat à grandes variations diurnes-nocturnes par exemple.

OCÉANOGRAPHIE. — *Observations, en Océanie française, sur la formation des récifs barrières et des atolls.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les énormes masses récifales, dont l'épaisseur peut atteindre près de 1500 m, n'ont pu se former que par un lent processus de subsidence.

(*) Séance du 14 février 1955.

Cette idée géniale de Ch. Darwin est absolument exacte pour la plupart des cas. Mais dans le détail, son schéma de la formation d'un récif barrière et d'un atoll ne correspond pas du tout à la réalité. Les observations faites au cours d'un séjour de huit mois aux Tuamotu en passant par la Nouvelle-Calédonie, Viti Levu (Fidji), Samoa, Aitutaki, Tahiti, m'ont permis de critiquer ces schémas et d'en proposer d'autres.

Dans la figure 1 *a* (Darwin) nous avons à la base, le récif frangeant; sa plate-forme supérieure ne peut pas être à la surface de l'eau, mais de 5 à 40 m de profondeur. En effet Darwin pensait que la plate-forme côtière, au niveau du bas d'eau, était le fait d'une construction actuelle.

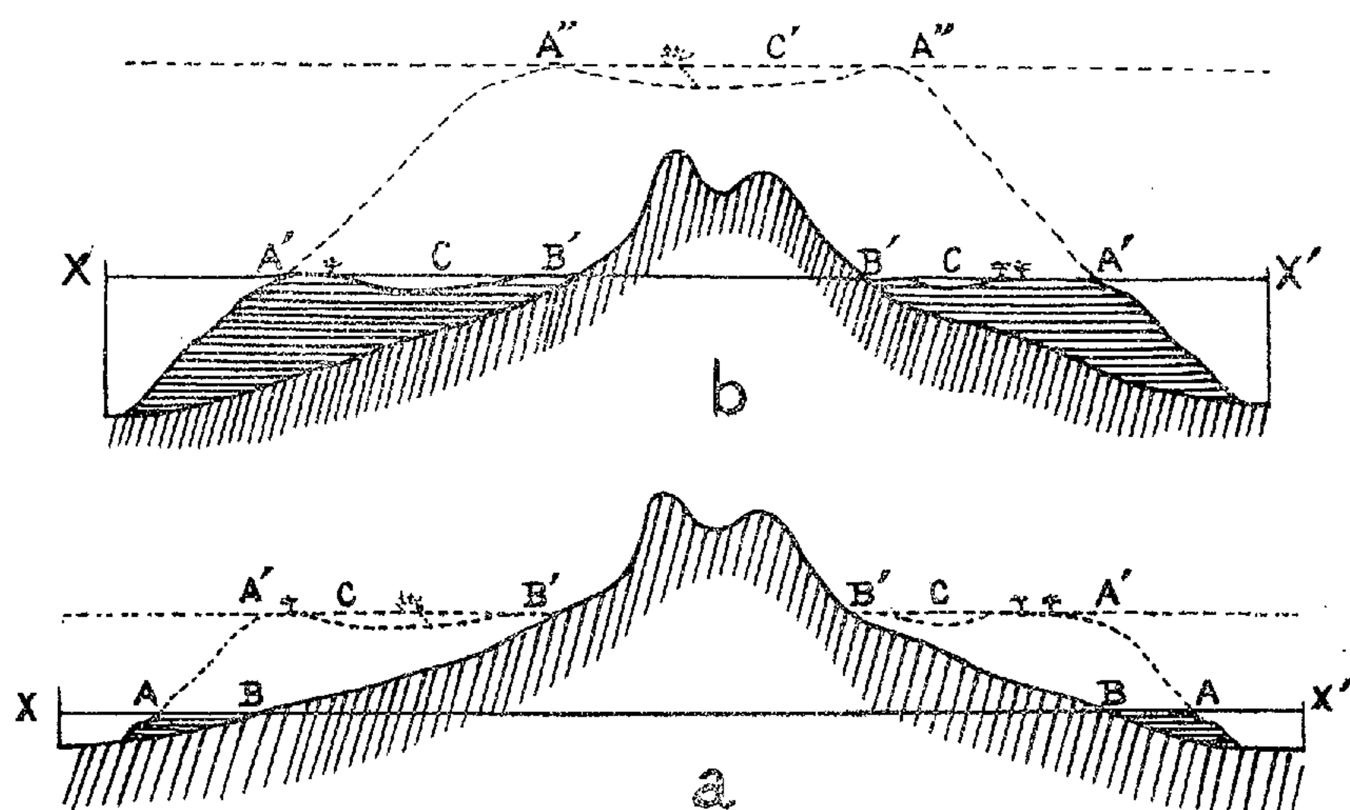


Fig. 1.

C'est une erreur; toute plate-forme côtière à ce niveau, est la plate-forme d'abrasion d'un ancien récif frangeant soulevé. En A'CB' une excavation apparaît dans la plate-forme, véritable chenal où peuvent circuler les bateaux; les cocotiers indiquent la formation d'îlots de sédiments. Au niveau de l'océan, ceci encore ne peut être qu'une plate-forme abrasée d'un ancien récif frangeant soulevé. Mais de plus, il est impossible qu'il y ait un chenal à cet endroit. En effet, ces plate-formes n'ont toujours que 0 à 0,30 m de profondeur (bas d'eau), si elles sont au niveau de zones d'anciens récifs fossiles, et 1 à 1,20 m, si elles sont au niveau de zones d'anciens sédiments consolidés. La mer n'abrase pas au-dessous de ces profondeurs. En aucun cas, une plate-forme côtière de cet ordre ne peut donner naissance à un récif-barrière. Tout chenal, ou autre irrégularité dans cette plate-forme, n'est que la résultante de la topographie du socle sous-jacent. Un chenal parallèle ou un chenal perpendiculaire (cas également d'une « passe » d'atoll) à la côte, correspondent à des vallées ou vallons de même orien-

tation (*fig.* 2). Le chenal peut être plus ou moins large; ce peut être une très vaste étendue d'eau (véritable mer intérieure) comme en Nouvelle-Calédonie (*fig.* 2, partie gauche, pointillé inférieur).

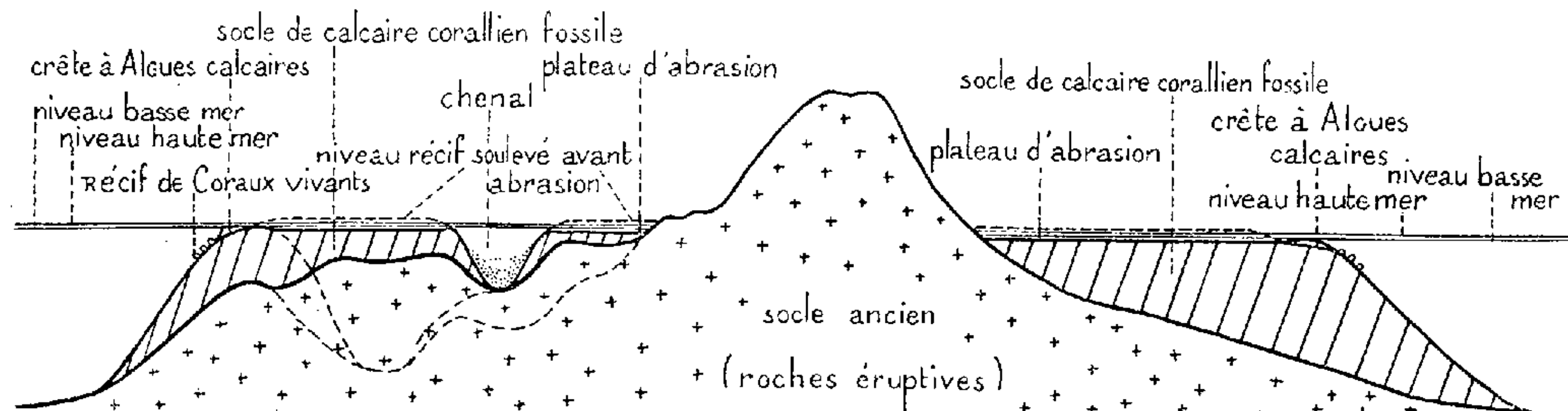


Fig. 2.

Les crêtes à Algues calcaires se développent seulement en marge de socles fossiles soulevés et abrasés. Un nouveau récif frangeant vivant, actuel, se développe de 0 à 40 m sur la pente extérieure du socle de calcaire corallien fossile. Il est certain que s'il y a de nouveau subsidence, des Coraux prendront naissance et se développeront sur la plate-forme horizontale. Mais ceci est une hypothèse et il est possible qu'il y ait tout aussi bien enfoncement rapide ou au contraire surrection très prononcée.

Dans la figure 1 *b* Darwin, en A″ C′ A″, a pensé donner l'image d'un atoll. Elle n'est tout au plus que celle de la plate-forme d'abrasion marginale d'un atoll. La portion centrale, où est figuré un bateau, indique le

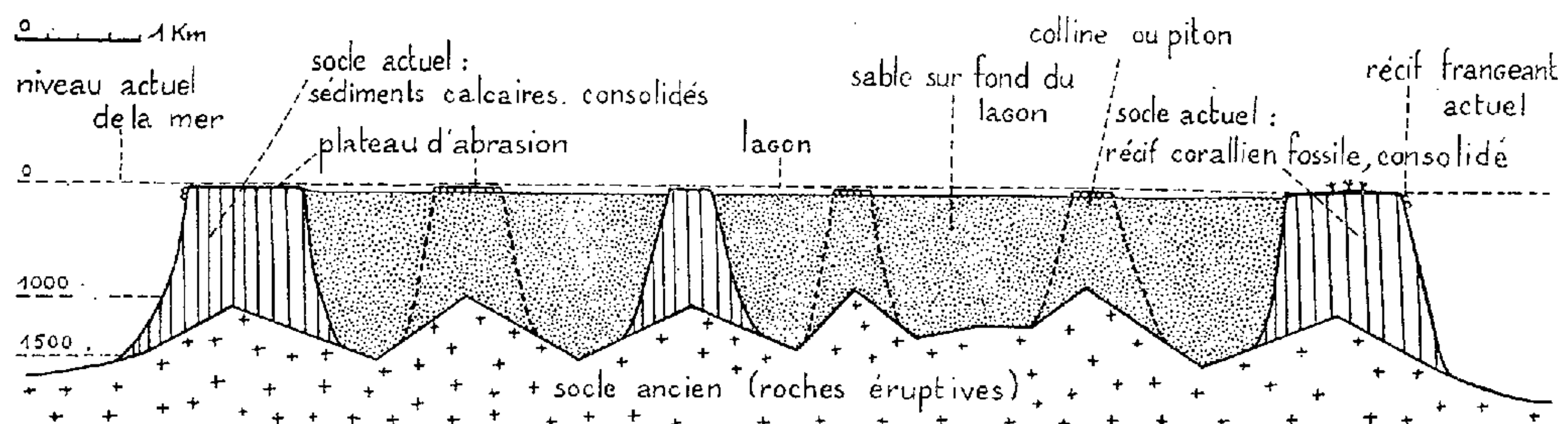


Fig. 3.

lagon. Ici encore il est absolument impossible qu'une telle plate-forme puisse se creuser de plus de 1,20 m, environ. Le lagon est quelque chose de totalement différent. La figure 3 que je donne ici représente le schéma d'une coupe de l'île d'Hikueru. J'ai admis une épaisseur du socle corallien fossile consolidé, de 1000 à 1500 m en me basant sur les observations récentes faites à Eniwetok [1] et celles annoncées, mais non publiées, de l'Expédition du Capricone, dans les Tuamotu.

---

(1) *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 37, n° 10, octobre 1953.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du sulfate de dihydrostreptomycine et du sulfate de framycétine sur les divisions cellulaires et le chondriome d'*Allium Cepa *L.* Note de MM. **Camille Izard** et **Henri Hitier**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Les phénomènes de chlorose observés sur plantes de tabac traitées par les antibiotiques nous ont conduits à étudier, sur la cellule vivante, les effets cytologiques de certaines de ces substances : dihydrostreptomycine et framycétine. La présente communication expose les observations que nous avons pu faire sur la caryocinèse et le chondriome d'*Allium Cepa* L.

Pour l'étude des mitoses, les racines d'oignon ont été plongées pendant 4 h dans les solutions actives aux concentrations 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} ou 10^{-6} et replacées ensuite sur eau pure à la température de 22° C.

En mesurant l'allongement des racines, nous avons constaté qu'aux plus fortes concentrations (10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4}), la streptomycine arrête pendant les premières 24 h la croissance radiculaire, qui redevient ensuite normale; à 10^{-5} et 10^{-6}, la croissance ne marque pas de ralentissement et paraît, dans l'ensemble, plus rapide que celle des lots témoins.

L'examen des méristèmes traités par la streptomycine attire les remarques suivantes : pour les concentrations 10^{-2} et 10^{-3}, à la fin du traitement, on observe peu de cellules en division, la plupart étant en prophase ou en intercinèse; les chromosomes métaphasiques sont contractés ou agglutinés; il se forme des ponts chromosomiques simples ou doubles, avec ou sans fragmentation (Sticky bridge). Parfois, les chromosomes sont reliés par des pseudo-chiasmes très tenus qui proviennent de l'étalement, puis de la séparation de la substance chromosomique. Quelques figures de stathmocinèse apparaissent, mais rarement. Un jour après le traitement les divisions sont très peu nombreuses dans les méristèmes traités à 10^{-2} et les noyaux sont contractés et plus ou moins déformés; à 10^{-3}, on note quelques prophases et de rares métaphases à chromosomes courts et empatés. Trois jours après le traitement les divisions réapparaissent, mais elles sont encore peu nombreuses, surtout dans les racines traitées à 10^{-2}, où l'on observe quelques anaphases avortées avec une forte contraction chromosomique; à 10^{-3}, les mitoses paraissent souvent normales.

Les lots traités aux concentrations 10^{-4}, 10^{-5} et 10^{-6} ne présentent aucune anomalie grave du cycle nucléaire.

La framycétine agit comme la streptomycine sur la croissance radiculaire. A concentration égale, elle paraît cependant légèrement plus toxique. Utilisée à 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4}, elle empêche la plupart des divisions cellulaires et provoque en outre comme la streptomycine, une certaine contraction

des chromosomes. Cependant à mesure que le séjour sur eau pure se prolonge, les mitoses deviennent plus nombreuses et normales.

D'après ce qui précède, il apparaît que la streptomycine est susceptible de provoquer des anomalies chromosomiques assez importantes. Les modifications sont cependant moins profondes que celles déterminées par certaines substances mutagènes connues. D'ailleurs, les pulvérisations de streptomycine sur de jeunes plantes de tabac, matériel favorable pour l'étude des agents mutagènes, n'ont donné lieu à aucune modification héréditaire. Quoiqu'il en soit, nous avons retrouvé les principales anomalies que la streptomycine provoque chez *Tradescantia paludosa* (1) : ponts et fragments consécutifs à des changements structuraux, stathmocinèse, contraction chromosomique. D'après nos études antérieures (2), nous pensons que la contraction provient d'une modification du cycle de spirasation des chromonemata.

La framycétine entraîne des anomalies mitotiques du même ordre : arrêt des divisions, contraction chromosomique. Cependant, le seuil d'efficacité étant voisin du seuil de toxicité, elle est à la fois moins active et plus toxique que la streptomycine.

Les recherches relatives au chondriome et aux plastes ont été faites *in vivo*, sur l'épiderme du bulbe d'*Allium Cepa*. La streptomycine et la framycétine ont été expérimentées à la concentration 10^{-2}. Leur action rappelle dans une certaine mesure, celle de l'eau acétique (3).

En général la cyclose diminue au début de l'expérience, puis devient plus rapide, Le ralentissement et l'accélération de la cyclose sont concomitants de modifications réversibles ou non des organites cellulaires. Quel que soit l'antibiotique, on observe l'alvéolisation du cytoplasme, l'hypertrophie des leucoplastes, la vésiculisation des mitochondries et l'apparition de chondriocontes composés. Ces derniers se forment lorsque la cyclose subit un ralentissement progressif (4). Des expériences de réanimation par l'eau de cellules à cyclose arrêtée sous l'action prolongée des antibiotiques, ont montré que le retour du chondriome à l'état normal est possible; par contre, les leucoplastes restent toujours hypertrophiés.

Nous n'avons jamais observé de cellules complètement dépourvues de chondriome. Toutefois dans certains territoires cytoplasmiques, nous avons constaté que la vésiculisation des mitochondries était suivie parfois de leur désintégration en une substance homogène se fondant dans le cytoplasme; après un temps variable, mais toujours assez court, apparaissaient

(1) Noburi Tanaka et S. Sato, *Cytol.*, 17, n° 2, Jap., 1952.
(2) C. Izard et H. Hitier, *Ann. Inst. Exp. Bergerac*, 2, n° 1, 1954, p. 63-75.
(3) P. Dangeard, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 27 et 496.
(4) R. Buvat, *Revue cyt. et cytoph. Végét.*, 10, fasc. 1-4, 1948.

ensuite, *in situ*, une grande quantité de minuscules mitochondries. Cette expérience, maintes fois répétée, montre que dans certaines conditions, les mitochondries peuvent se former *de novo*. Sur ce point nos conclusions rejoignent celles de M. Dangeard, qui a obtenu la disparition et la régénération du chondriome en utilisant divers moyens physiques et chimiques ([5]). Cependant nos recherches ne nous permettent pas de dire si la substance mitochondriale elle-même, est douée ou non de continuité génétique.

BOTANIQUE. — *Sur la formation du bouton floral chez le* Papaver somniferum *L.* Note (*) de M. **Gaston Bersillon**, présentée par M. Roger Heim.

La formation du bouton floral, préparée dès la fin de la phase végétative, est précédée d'une phase de transition au cours de laquelle l'apex revêt des formes très particulières. La formation de ce bouton, dernière étape de l'évolution du point végétatif, résulte d'un changement d'activité à l'intérieur de l'apex : élongation précoce des cellules de la moelle et entrée en action du méristème d'attente.

Chez le *Papaver somniferum*, la formation du bouton floral constitue une véritable évolution du sommet de la tige. Entre la fin de la phase végétative et l'apparition du bouton floral proprement dit, s'intercale une phase de transition caractérisée non seulement par les aspects nouveaux de l'apex, mais encore par une activité histogénique très particulière.

1. *Fin de la phase végétative.* — Au moment où la phase végétative se termine avec la poussée des derniers primordiums foliaires, l'apex présente déjà des caractères nouveaux dans sa forme et dans ses dimensions. Jusque là, le point végétatif avait la forme d'un dôme surbaissé (*fig.* 1); chaque primordium foliaire, reposant sur un soubassement, surplombait, dès sa formation, le sommet de l'apex (*fig.* 2) ([1]). Maintenant au contraire, l'apex, devenu très saillant (*fig.* 3), domine nettement les derniers primordiums et n'est dépassé en hauteur que par des ébauches déjà très évoluées. Les derniers primordiums foliaires se forment sur les flancs de l'apex, à une distance appréciable du sommet; leur sortie se fait latéralement (*fig.* 4). Enfin, les dimensions de l'apex se sont considérablement accrues, tant la hauteur que le calibre.

Deux phénomènes expliquent ces changements de forme et de taille.

D'une part, les cellules de la jeune moelle subissent une élongation précoce : leur forme isodiamétrique s'oppose à la forme aplatie qu'avaient

([5]) P. Dangeard, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1274.

(*) Séance du 14 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2470.

les cellules équivalentes au cours de la phase végétative proprement dite. Cette élongation précoce est en rapport avec la saillie de l'apex.

D'autre part, une prolifération cellulaire intense règne dans l'ensemble de l'apex : les mitoses sont très fréquentes et le nombre des cellules qui composent l'apex est devenu considérable. Le relevé topographique des figures de division montre que ces mitoses sont uniformément réparties dans les différentes régions de l'apex (*fig.* 8). Au cours de la phase végétative proprement dite, l'activité mitotique maximum était localisée sur les flancs de l'apex, dans l'anneau initial; elle était très faible dans la région centrale de l'apex occupée par le méristème d'attente (*fig.* 7).

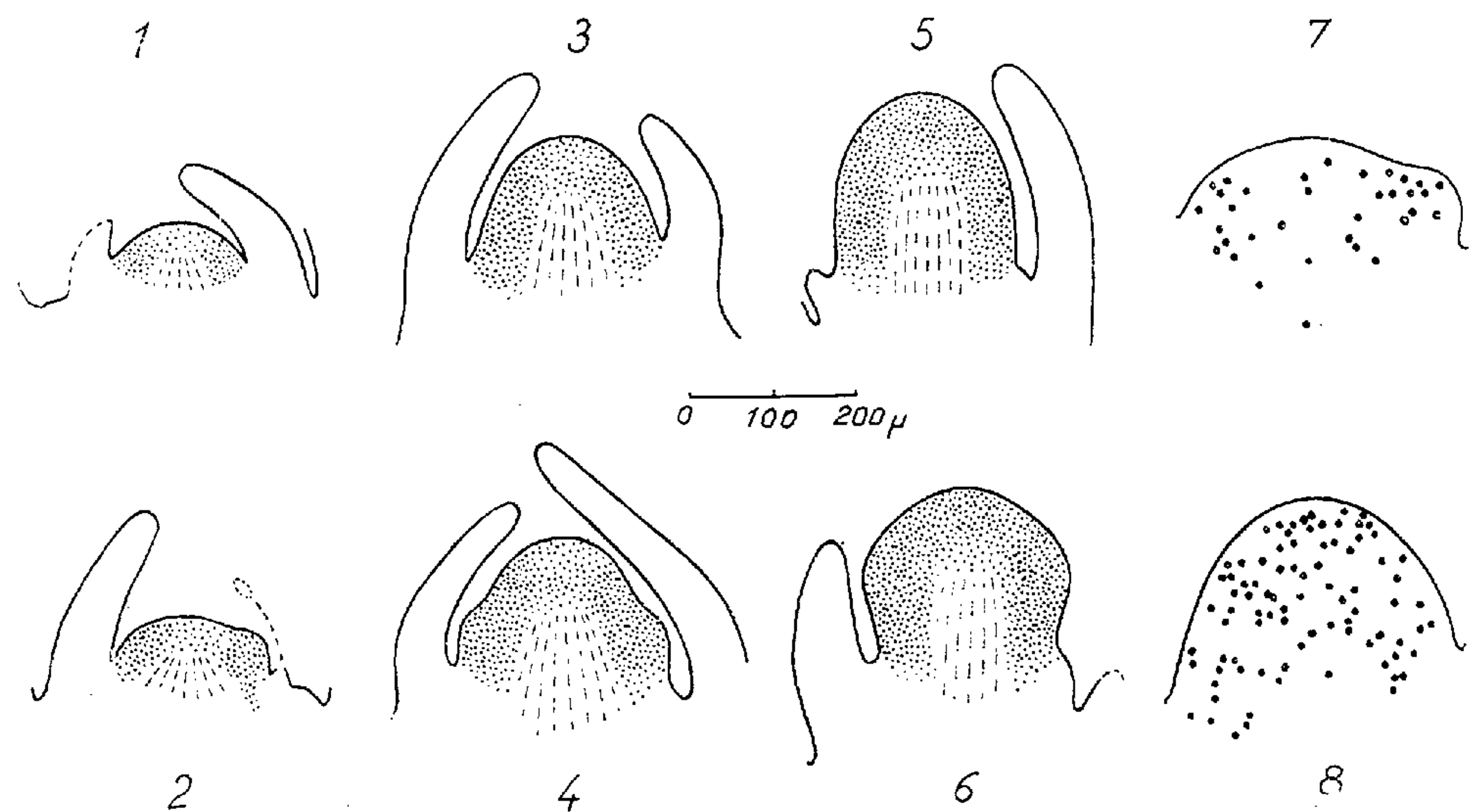


Fig. 1 à 6. — Coupes longitudinales du sommet de la tige (toutes les figures sont à la même échelle) (pointillé dense : anneau initial; pointillé clair : méristème d'attente; trait interrompu : méristème médullaire et jeune moelle). — 1, 2. Phase végétative proprement dite : en 1, les deux secteurs de l'anneau initial sont dans leur phase de repos relatif; en 2, naissance d'un primordium foliaire sur le flanc droit de l'apex. —3, 4. Fin de la phase végétative; en 4, naissance de deux primordiums, celui de gauche n'est pas coupé suivant son plan de symétrie. — 5, 6. Phase de transition; en 5, 1er stade intermédiaire; en 6, 2e stade intermédiaire.

Fig. 7 et 8. — Relevé topographique des mitoses observées dans six coupes longitudinales consécutives du même apex. — 7. Phase végétative proprement dite (rareté des mitoses dans le méristème d'attente). — 8. Fin de la phase végétative (entrée en action du méristème d'attente).

Il y a donc, à la fin de la phase végétative, une recrudescence d'activité, ou mieux, une entrée en action du méristème d'attente qui, jusque là inactif, devient le siège de divisions nombreuses. Enfin cette prolifération n'est en rapport avec aucun fait précis d'organogenèse : l'apex travaille pour lui, il accroît ses dimensions, et surtout il accumule un matériel cellulaire abondant, condition nécessaire au développement si particulier de la fleur.

2. *Phase de transition.* — A la phase végétative succède une phase de transition précédant le bouton floral, lequel n'est vraiment caractérisé qu'au moment où apparaissent les sépales.

Au cours de cette phase de transition, l'apex, toujours de plus en plus volumineux, prend des formes très particulières. Il s'allonge beaucoup et sa partie inférieure, de tronconique qu'elle était, devient cylindrique (1er stade intermédiaire, *fig.* 5); puis l'apex se dilate dans sa région moyenne qui se trouve ainsi isolée du reste de l'axe par une sorte de collet (2e stade intermédiaire, *fig.* 6). Ensuite seulement naîtront les sépales.

Élongation précoce des cellules de la moelle et prolifération cellulaire généralisée expliquent, ici encore, les changements de forme et de taille. Mais la dilatation caractéristique de l'apex est un phénomène bien particulier; en effet, l'ordonnance régulière des assises cellulaires périphériques n'est pas modifiée; c'est seulement dans les régions profondes que se déroulent les divisions périclines responsables de cette dilatation. Le phénomène est donc parfaitement distinct de l'initiation des sépales qui aura son siège précisément dans ces assises périphériques.

3. *Le bouton floral.* — Maintenant, les sépales apparaissent sous la forme de deux primordiums diamétralement opposés, insérés sur un réceptacle renflé qu'un collet plus étroit sépare du reste de la tige. Au-dessus des sépales, se dresse un apex grossièrement hémisphérique; de cet apex vont naître toutes les autres pièces florales. Il est hors de doute, à en juger par l'examen des stades précédemment décrits, que cet apex dérive en grande partie — sinon en totalité — du méristème d'attente. Cette constatation conduit à une nouvelle interprétation de l'origine et de la nature des pièces florales.

En résumé, chez le *Papaver somniferum*, c'est une modification profonde de l'activité histogénique de l'apex qui réalise la transformation du point végétatif en bouton floral.

BOTANIQUE. — *Comparaison des points végétatifs d'*Evonymus japonicus *Th. et* Helianthus annuus *L. et de leurs fonctionnements.* Note (*) de Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Roger Heim.

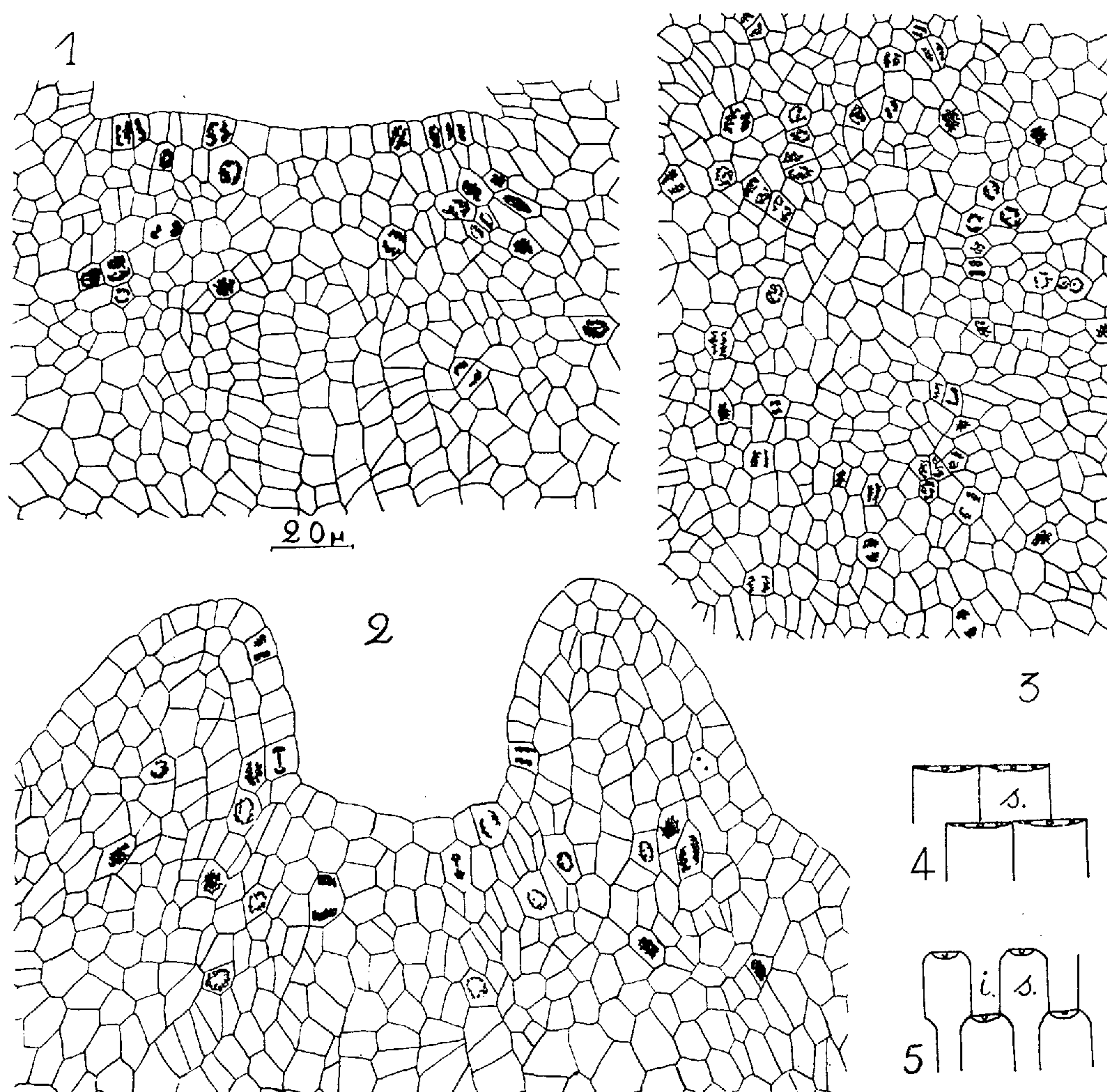
L'*Helianthus annuus* au début de sa croissance et l'*Evonymus japonicus* ont même disposition phyllotaxique. La forme et le fonctionnement des points végétatifs sont pourtant différents.

Sur la jeune plante d'*Helianthus annuus* les feuilles sont d'abord opposées décussées. L'*Evonymus japonicus* conserve cette disposition même dans les

(*) Séance du 14 février 1955.

rameaux âgés. La phyllotaxie de ces plantes s'interprète aisément d'après la théorie de L. Plantefol; le fonctionnement synchrone de deux centres générateurs explique l'opposition des feuilles qui sont insérées suivant deux hélices foliaires.

Nous nous sommes proposée de compléter notre étude antérieure qui portait sur l'*Evonymus japonicus* (¹), par celle de l'*Helianthus annuus*.



Point végétatif d'*Helianthus annuus*. — Fig. 1. Coupe longitudinale axiale montrant l'aire maximale. — Fig. 2. Coupe longitudinale axiale montrant l'aire minimale. — Fig. 3. Coupe transversale située à 15 µ au-dessous du sommet du point végétatif. Seuls les noyaux en division ont été figurés.

Tiges développées dans un plan. — Fig. 4. Étalement d'une tige d'*Helianthus annuus*. — Fig. 5. Étalement d'une tige d'*Evonymus japonicus*. *s*, segment foliaire; *i*, intersegment foliaire.

(¹) M. Codaccioni, *R. Gén. Bot.*, 61, 1954, *fig.* 6-6 *bis*, pl. VIII.

*Description du point végétatif de l'*Helianthus annuus. — La connaissance de la forme, de la constitution et du fonctionnement d'un point végétatif nécessite trois sortes de coupes : une série transversale et deux séries longitudinales perpendiculaires entre elles.

Les coupes longitudinales montrent un point végétatif très plat, aussi bien à l'aire maximale (*fig.* 1), qu'à l'aire minimale (*fig.* 2). Par contre le point végétatif d'*Evonymus japonicus* est très bombé [1].

Sur les coupes transversales (*fig.* 3) on voit très nettement un anneau initial de forme ovale dans sa partie supérieure; les plages correspondant aux sections de cet anneau dans les différents plans, montrent des cellules en voie de divisions répetées. De très nombreuses mitoses y sont visibles et leur nombre important contraste avec le nombre infime de divisions cellulaires discernables dans tout le volume limité par cet anneau, même dans la région apicale.

*Mode de fonctionnement, comparaison avec l'*Evonymus japonicus. — Les mitoses ne sont pas réparties dans une section de l'anneau initial de façon tout à fait homogène : on peut distinguer deux plages où la fréquence des mitoses est considérable, séparées par deux plages très étroites moins actives. Les deux larges zones méristématiques représentent les sections des initiums foliaires : l'anneau initial fonctionne donc de façon intense et dans sa quasi-totalité.

Chez l'*Evonymus japonicus*, par contre, la section de l'anneau initial montre en alternance avec deux initiums fortement méristématiques, des zones de repos importantes. A ces caractères de l'anneau initial correspondent des caractères morphologiques de la tige : chez l'*Evonymus japonicus* la tige adulte présente entre les deux segments foliaires appartenant à un même verticille deux *intersegments*, chacun étant aussi large que la moitié d'un segment foliaire. Par contre les segments foliaires de la jeune plante d'*Helianthus annuus* sont jointifs (*fig.* 4 et 5).

La croissance de l'*Evonymus japonicus*, au printemps, n'est guère plus qu'une élongation des entrenœuds des formations foliaires contenues dans le bourgeon d'hiver. Ces formations ont été constituées au cours de l'été, de l'automne et même de l'hiver précédent. Le point végétatif d'*Evonymus japonicus* fonctionne ainsi lentement et de façon sensiblement continue au cours de l'année. Par contre l'*Helianthus annuus* accomplit en sept mois un développement complet de la graine à la graine en fournissant dans des conditions physiologiques favorables 20 à 30 feuilles sur une tige de 2,5 m de haut.

Il est logique de penser qu'à deux modes de vie aussi différents correspondent deux modes de fonctionnement méristématique, sans que nous puissions en préciser le déterminisme.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *De la diversité des territoires phytogéographiques Ouest-oubanguiens.* Note de M. **Roger Sillans**, présentée par M. Roger Heim.

La division de l'Oubangui-Chari en territoires phytogéographiques ([1]) nous a permis de mettre en évidence un net contraste existant entre les faciès géobotaniques orientaux et occidentaux. En effet, compte tenu de l'état actuel de nos connaissances sur la répartition de la végétation oubanguienne, il apparaît que les territoires phytogéographiques de l'Ouest sont bien plus diversifiés que ceux de l'Est. Nous pensons pouvoir attribuer cette diversité géobotanique au fait qu'à l'uniformité du modelé oriental, s'oppose la diversité géomorphologique du relief occidental à laquelle s'ajoutent, d'une part, la proximité du Domaine de la grande forêt dense humide et, d'autre part, la fréquence des savanes.

1. *L'opposition géomorphologique Est-Ouest.* — Sur le vaste et monotone plateau pénéplané constituant le territoire oubanguien, la végétation acquiert une physionomie particulière là où apparaissent certaines formes de relief comme les pitons rocheux et les plateaux gréseux ou gneissiques. Or cet état de chose est plus accentué à l'Ouest car la partie Est, mis à part le massif du Fertit au Nord, n'est formée, dans l'ensemble, que par de vastes plateaux peu individualisés s'inclinant vers la vallée de l'Oubangui et l'Ouest de la Kotto. Le massif montagneux, étant lui-même peu peuplé, a permis aux savanes anthropiques de reprendre peu à peu le type « forêt sèche » *physionomiquement plus uniforme.* Dans l'Ouest, au contraire, aux massifs rocheux beaucoup plus fréquents ([2]) s'ajoutent quelques aires, phytogéographiquement distinctes, comme le plateau de l'Adamaoua et le pseudo-plateau gréseux de la Haute-Sangha tous deux remarquablement individualisés par la composition d'ensemble de leur faciès végétal respectif ([3]).

2. *La proximité de la forêt ombrophile du Sud-Ouest.* — Cette forêt dense humide dont les apophyses remontent jusqu'au Sud-Ouest de Bouar, a créé de vastes aires phytogéographiquement distinctes :

a. par sa présence, en étendant vers le Nord, l'aire des espèces ombrophiles;

([1]) Cette division nous a conduit à distinguer 2 régions réparties en 4 domaines, 6 secteurs, 16 districts et 12 sous-districts.

([2]) Comme les monts Karré, ceux de Bozoum, Bouar, Bocaranga, etc., sans compter les nombreux pitons rocheux dénommés *Kaga.*

([3]) *Burkea africana* et *Lophira alata* pour le pseudo-plateau de la Haute-Sangha, et *Daniellia*, *Lophira*, *Syzygium*, *Terminalia*, *Pithecellobium* pour le plateau de l'Adamaoua.

b. par son influence, en accusant le contraste climatique entre les zones Nord et Sud de cette région ([4]).

3. *La fréquence des savanes dans l'Ouest.* — Alors que l'Est est relativement riche en forêts sèches denses et claires ([5]), l'Ouest l'est beaucoup plus en formations du type « savane » *physionomiquement plus varié* ([6]). A l'uniformité des forêts de l'Est, s'oppose donc la diversité des savanes de l'Ouest qui présentent une complexité physionomico-floristique particulièrement apte à un morcellement en aires phytogéographiques distinctes.

Ainsi, malgré les subdivisions ultérieures qui devront fatalement être établies, car bien des indices nous autorisent à penser que nous n'en sommes qu'aux premières ébauches géobotaniques ([7]), l'Ouest oubanguien, par l'individualisation de ses différentes régions naturelles, gardera très vraisemblablement cette diversité phytogéographique qui lui est propre.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la vincamajoridine, deuxième alcaloïde cristallisé de la grande pervenche* (Vinca major L. *Apocynacées*). Note de MM. **Maurice-Marie Janot** et **Jean Le Men**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Communication ([1]), les auteurs ont signalé que la grande pervenche (*Vinca major* L.) renferme à côté de la réserpinine ou méthoxy-11 δ-yohimbine, un deuxième alcaloïde fusible à 316°. Celui-ci pour lequel le nom de vincamajoridine est proposé a été obtenu plus pur et fait l'objet de la présente Note; chemin faisant un troisième alcaloïde cristallisé fusible à 270-271° a été isolé.

L'extraction de la vincamajoridine à partir des alcaloïdes totaux se fait par chromatographie sur alumine (10 g d'alcaloïdes en solution benzénique pour 300 g d'alumine standard) selon le schéma condensé suivant :

benzène, fraction I, 2,72 g; éther, fraction II, 0,45 g; éther fraction III, 0,25 g; éther, fraction IV, 0,62 g; acétone, fraction V, 1,27 g; méthanol, fraction VI, 2,61 g.

La fraction I conduit à l'isolement de 0,85 g de réserpinine pure; la fraction III fournit 0,055 g d'un nouvel alcaloïde qui, purifié, donne 0,027 g

([4]) L'influence du Tchad, qui se manifeste dès le Nord de Bozoum, ressort ainsi plus nettement de l'influence congolaise du Sud.

([5]) Le P. Ch. Tisserant diffère un peu sur ce point : il estime que cela n'est vrai que pour la partie Centre-Est et l'extrême Sud-Est, mais il n'admet pas moins l'abondance des savanes dans l'Ouest.

([6]) Nous devons cette abondance des savanes post-culturales dans l'Ouest à la densité plus grande de la population.

([7]) Entre autres, l'influence du Soudan anglo-égyptien nous permettra vraisemblablement de subdiviser ultérieurement les territoires de l'Est, de même que le massif de Yadé à l'Ouest pourra aussi être subdivisé en « étages ».

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2550.

d'aiguilles blanches, F 270-271° et enfin la fraction IV par recristallisation dans l'éther abandonne 0,34 g de vincamajoridine en fines aiguilles blanches.

La vincamajoridine répond à la formule $C_{22}H_{26}O_4N_2$; trouvé %, C 69,0; H 7,0; N 7,4; calculé %, C 69,09; H 6,85; N 7,33. Elle renferme 1 OCH_3 (trouvé %, 8,9; 8,9; calculé %, 8,11). Le point de fusion instantanée au bloc est de 316°, alors qu'en tube scellé dans le vide il est de 252° (corr.) avec décomposition, $[\alpha]_D -104° \pm 4°$ (pyridine).

Les solutions dans l'alcool méthylique ont une grande aptitude à la gélification, puis il apparaît des aiguilles retenant une demi-molécule de méthanol par molécule de base. Par sublimation à 250° sous 0,01 mm de mercure, on obtient l'alcaloïde anhydre.

Isomère de la réserpinine et présentant comme elle un (C)CH_3 (Kuhn-Roth; trouvé %, 1,6; calculé %, 3,93) elle s'en différencie déjà par la présence d'un seul groupement OCH_3 et par celle de (N)CH_3 (trouvé %, 3,96; calculé %, 3,93).

Le spectre ultraviolet (*fig.* 1; courbe I) dans l'éthanol [max : $\lambda(m\mu)$ 245; $\log \varepsilon$ 3,96); $\lambda(m\mu)$ 312, $\log \varepsilon$ 3,66] subit un déplacement en milieu alcalin (courbe II)[max : $\lambda(m\mu)$ 252, $\log \varepsilon$ 4,06; $\lambda(m\mu)$ 328, $\log \varepsilon$ 3,70]. Cet effet bathochrome est en accord avec la présence d'un OH phénolique, fonction justifiant également la solubilité de l'alcaloïde dans la soude, cette solution devenant assez rapidement rose; cependant « H » mobile n'a pu être dosé en raison de l'insolubilité dans les solvants habituellement utilisés.

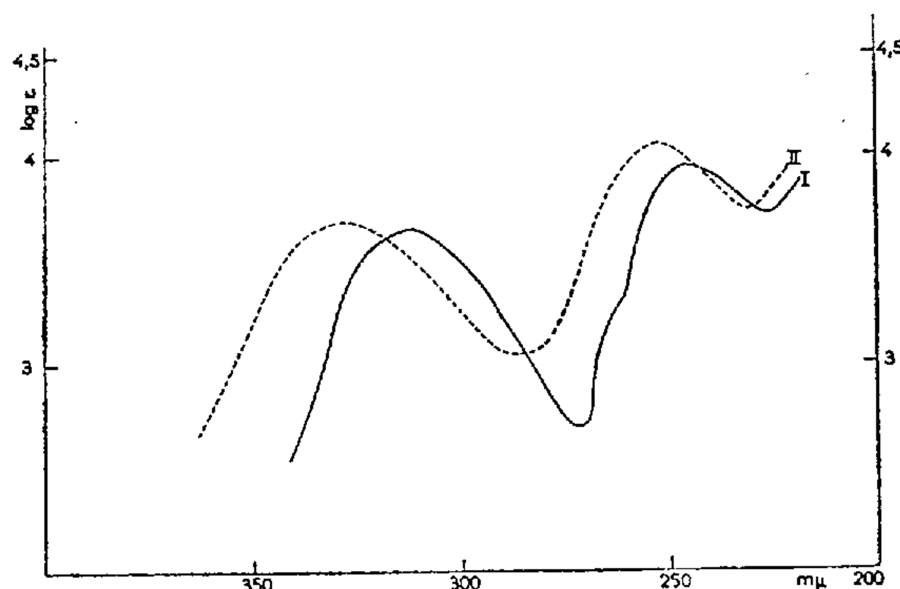
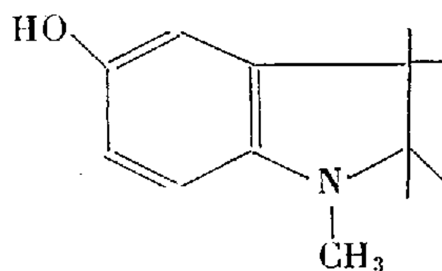


Fig. 1.



Le chlorure ferrique en milieu acétique donne une coloration jaune orange qui vire à l'orangé foncé par addition d'acide sulfurique concentré. L'acide nitrique concentré colore l'alcaloïde en jaune orangé.

Le spectre infrarouge (*fig.* 2) révèle la présence à 2,96 μ d'une bande très nette OH, à 5,7 μ d'une bande ester, à 9 μ d'une bande C-O-C et entre 12 et 13 μ des bandes du cycle benzénique trisubstitué-1.2.4.

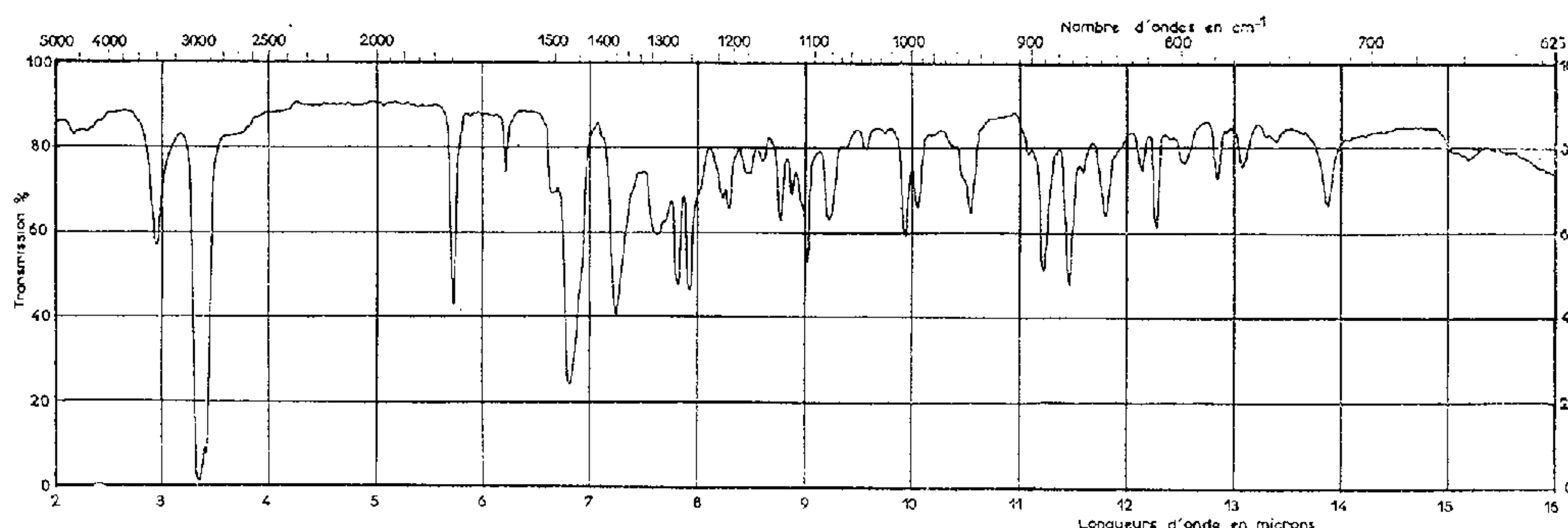


Fig. 2.

Alors que l'on pouvait penser au simple transfert de CH_3 du méthoxyle de la réserpinine sur l'azote, l'absence des deux bandes à 5,9 et 6,1 μ caractéristiques ([2]) de l'enchaînement —C—O—C—C=CH—O—C— élimine cette

O

hypothèse d'une structure du type de la δ-yohimbine (cycle E), d'ailleurs déjà rejetée par l'examen du spectre ultraviolet. On pourrait envisager une structure N-méthyl indolinique avec un OH phénolique sur le cycle benzénique de l'enchaînement indolinique en position 5, le spectre ultraviolet est en effet très voisin de celui de l'ésérine; ce qui autorise à proposer la formule partielle indiquée.

Cette constatation démontre la variété des alcaloïdes des pervenches dans lesquelles nous avons déjà mis en évidence non seulement la méthoxy-11 δ-yohimbine, mais encore dans une pervenche de Madagascar *Lochnera lancea* (Boj. ex. A. DC) K. Schum, la δ-yohimbine ([3]) elle-même.

PHYSIOLOGIE. — *L'automatisme du cœur de l'Escargot* (Helix pomatia) *est conditionné par la présence de substances excito-motrices : leur rôle physiologique.* Note de MM. **Antoine Jullien, Jean Ripplinger** et Mlle **Michèle Joly**, présentée par M. Léon Binet.

On peut considérer que le ventricule d'*Helix pomatia*, monté sur canule de Straub et perfusé par une solution à trois cations, de type *Helix*

([2]) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 588; F. E. Bader, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 215; R. Goutarel, M.-M. Janot, A. Le Hir, H. Corrodi et V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1805.

([3]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1311.

(NaCl, 6,5 g; KCl, 0,14 g; $CaCl_2$, 0,12 g; eau distillée, q. s. pour 1 l), solution dans laquelle le rapport alcalins/alcalino-terreux A/AT = 110 et Na/K = 60) présente deux types successifs d'automatisme :

— l'un, que nous nommerons *automatisme primaire*, se manifeste dès le montage du cœur. Il se traduit par des contractions rapides et le plus souvent régulières en amplitude. Dans nos conditions expérimentales, il persiste au plus de 30 à 45 mn;

— l'autre, appelé *automatisme secondaire*, est caractérisé par des systoles très régulières, identiques entre elles, mais plus lentes que les premières et d'amplitude réduite. Ce type d'activité se maintient pendant des heures, voire des jours entiers sans changements; aussi semble-t-il représenter une forme stable de l'automatisme cardiaque.

Le passage de l'automatisme primaire à l'automatisme secondaire paraît nettement conditionné et favorisé par le renouvellement du liquide de perfusion contenu dans la canule. Même en présence de solutions reconnues comme étant hautement physiologiques, l'évolution de l'activité cardiaque se fait inévitablement du premier mode vers le second et l'application de solutions de compositions ioniques différentes ne permet pas le retour aux caractères initiaux des systoles.

Les modalités d'apparition de l'automatisme secondaire varient avec la saison. Tandis qu'en été, le passage du premier type d'activité au second se fait graduellement, par une évolution continue de l'aspect des systoles, en hiver, par contre, la transition est marquée par un arrêt systolique constant.

La composition ionique de la solution de perfusion influe plus spécialement sur la fugacité de l'automatisme primaire. Exception faite pour des solutions d'emblée systolisantes ou diastolisantes (hypo- ou hypercalciques), des solutions moins physiologiques que celle préconisée plus haut réduisent la durée de l'automatisme primaire et modifient, ou le rythme, ou l'amplitude des systoles propres à l'automatisme secondaire.

Le fait que l'automatisme primaire disparaît plus ou moins rapidement par renouvellement du liquide de perfusion, suggère l'idée de l'élimination, par lavages répétés de la face interne de l'organe, d'une substance, encore indéterminée, favorable à l'entretien de cet automatisme. L'expérience confirme cette façon de voir; la mise en place, dans la canule, d'un perfusat ayant été en contact, pendant un certain temps avec la face interne d'un ventricule d'Escargot isolé et fonctionnant régulièrement, provoque, sur un cœur présentant son automatisme secondaire, le rétablissement de contractions en tous points identiques à celles caractérisant l'automatisme primaire.

Limitée à cette observation, l'expérience tendrait à prouver que chez *Helix pomatia*, il est possible de retrouver des « substances actives » ou

des « hormones cardiaques », comprises dans le sens proposé par J. Demoor[1] ou Haberlandt [2].

En fait, on observe le rétablissement de l'automatisme primaire avec de simples diffusats provenant de différents organes. Le diffusat de poumon d'*Helix*, en particulier, s'est montré de beaucoup le plus efficace. Nous avons pu obtenir, sur des cœurs arrêtés depuis trois jours en présence d'une solution physiologique, une reprise spectaculaire des contractions rapides et régulières, par application d'un tel diffusat. Aussi, ce dernier constitue-t-il le liquide de choix pour assurer le retour ou l'entretien de l'automatisme primaire du cœur.

D'autres organes fournissent également des diffusats actifs. Par ordre d'activité décroissante de ces diffusats, signalons le collier nerveux, l'hépato-pancréas; le muscle pédieux inactif et la glande de l'albumine ne laissent pas diffuser de substance active.

Ainsi, des organes *non doués d'activité automatique* laissent également diffuser dans le milieu de perfusion, une substance capable d'entretenir des contractions rapides du cœur isolé. Vraisemblablement, cette substance, inactive dans les broyats frais d'organe, ne se forme qu'au contact de solutions physiologiques qui constituent quand même un milieu anormal pour l'organe en expérience.

A notre avis, par ses propriétés, cette substance active représenterait un système oxydo-réducteur, adsorbé par la cellule lorsqu'il est réduit, soluble dans le liquide de perfusion lorsqu'il est oxydé et jouant le rôle d'intermédiaire entre la cellule et l'oxygène dissous dans le liquide de perfusion.

En résumé, l'automatisme initial ou primaire, rapide, du cœur d'*Helix pomatia* paraît conditionné par la présence d'une substance excito-motrice, de nature non ionique, qui serait élaborée, non seulement par le cœur actif, mais encore par d'autres organes, et en particulier, par le poumon de cette même espèce. Sous son action, l'automatisme secondaire, lent, fait retour à l'automatisme primaire et, en outre, elle se révèle capable de rétablir spectaculairement l'activité maximale de cœurs arrêts depuis plusieurs jours.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Descendance unisexuée d'une femelle de* Xenopus lævis *Daud. ayant subi, pendant sa phase larvaire, l'action gynogène du benzoate d'œstradiol.* Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'inversion totale du sexe chez un Batracien Anoure, *Xenopus lævis* Daud. a pu être réalisée en traitant les têtards pendant toute la durée de la vie larvaire

(1) *Arch. int. de Physiol.*, 23, 1924, p. 1.
(2) *Klin. Wschr.*, 1924, p. 1630.

par le benzoate d'œstradiol [1]. Tous les individus ont des ovaires qui deviennent fonctionnels et qui de plus possèdent des canaux de Müller normalement constitués. Il s'agit donc de femelles pouvant être pleinement fonctionnelles. L'analyse de la *sex-ratio* chez des Xenopes témoins étant normale (50 % ♂♂ : 50 % ♀♀), le résultat de l'intervention expérimentale signifie, qu'en principe, la moitié des individus femelles ainsi obtenus après traitement hormonal gynogène, sont, en fait, des mâles génétiques, cependant que 50 % des individus sont à la fois génétiquement et physiologiquement femelles.

Nous avons entrepris d'élever l'ensemble des animaux féminisés jusqu'à l'état adulte, puis de croiser ces femelles avec des mâles normaux.

La descendance F_1 de ces femelles a été ensuite élevée jusqu'après la métamorphose, puis au delà du premier mois et même du second mois, afin de rechercher la nature du sexe des descendants F_1. Actuellement nous retiendrons trois résultats significatifs, que nous étendrons ultérieurement par l'examen des élevages en cours. La longue durée des expériences nous incite à publier ces premières données.

♀ DK_1-7 : Femelle ayant subi le traitement gynogène. L'animal adulte, accouplé avec un mâle normal, pond 340 œufs, le 19 mai 1954. Mortalité totale à la fin de la vie larvaire : 229. Survivants F_1 autopsiés 1 à 2 mois après la métamorphose : 111. Tous les animaux possèdent des testicules.

La femelle a donc fourni une descendance F_1, uniquement mâle. Ce fait se comprend si l'on admet que la mère était un mâle génétique devenu une femelle physiologique. La conclusion est que le sexe mâle est homogamétique (ZZ). Le croisement réalisé s'écrit :

♀(ex-mâle (ZZ) × ♂(ZZ) = ZZ soit 100 % de mâles.

♀ DK_1-1 : Cette femelle est une sœur de DK_1-7, élevée et traitée dans les mêmes conditions. Ponte 1926 œufs. Mortalité 855. Sur les 1071 survivants, on retient 750 jeunes larves, qui sont élevées. Finalement 96 atteignent et dépassent la métamorphose. A la dissection on trouve : 48 ♂♂ : 48 ♀♀.

♀ DK_1-6 : Cette femelle est une sœur de DK_1-7, élevée et traitée dans les mêmes conditions. Ponte 2581 œufs. Mortalité 2267. Sur les 314 survivants élevés on a recherché la *sex-ratio* sur 50 individus pris au hasard. A la dissection on trouve 23 ♂♂ : 27 ♀♀.

La mortalité a été forte pour les ♀ DK_1-6 et DK_1-1, mais l'observation de la *sex-ratio* indique que cette mortalité est indépendante de la nature du sexe génétique. Les femelles DK_1-1 et DK_1-6 sont des femelles génétiques demeurées femelles physiologiques. Croisées avec un mâle normal elles donnent la *sex-ratio* attendue dans ce cas 50 % ♂♂ : 50 % ♀♀. Le croisement s'écrit

♀ ZW × ♂ ZZ = 50 % ZW (♀), 50 % ZZ (♂).

---

[1] L. Gallien, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1565.

L'analyse de la descendance des femelles DK_1-7 d'une part, DK_1-1 et DK_1-6 d'autre part, conduit donc à admettre que, chez le Xénope, la femelle est hétérogamétique, le mâle homogamétique.

Cette expérience, qui étend les résultats obtenus précédemment par R. R. Humphrey ([2]) sur l'Axolotl et moi-même ([3]) sur le Pleurodèle, montre que ces Urodèles ont le même type de constitution génétique qu'un Anoure inférieur, *Xenopus lævis*. Il est intéressant de remarquer que le Xénope et les Urodèles étudiés, ont, par ailleurs, la même réaction au traitement gynogène par le benzoate d'œstradiol.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Vie endoparasitaire et diapause chez* Phryxe secunda *BB.* Note de M. **Émile Biliotti**, présentée par M. Émile Roubaud.

Phryxe secunda BB. est, en France, la principale tachinaire parasite de la Processionnaire du Pin, et peut se développer toute l'année aux dépens de ce seul hôte.

Les chenilles sont attaquées au troisième stade larvaire. La femelle de la tachinaire dépose sur leur corps un œuf membraneux qui donne immédiatement naissance à l'asticot du premier stade. Ce dernier pénètre activement, à travers les téguments de l'hôte, dans la cavité générale où il reste libre pendant une longue période. C'est seulement dans le courant du quatrième stade de la chenille que la larve de *Phryxe* gagne le buisson trachéen des deux derniers segments abdominaux, perfore une de ses ramifications et reste à l'intérieur de la « gaine trachéenne secondaire » ([1]) développée autour du point d'attaque, gardant ses stigmates en relation avec l'ouverture produite. Au cours de cette phase, l'asticot peut être entièrement entouré par la gaine transparente et peu épaisse; il grossit et passe au deuxième stade larvaire au moment où la chenille accroît son activité avant la mue du dernier stade. (La chenille hiverne en général au quatrième stade.) L'asticot du troisième stade quitte la gaine et après une phase sarcophage courte et peu active sort de son hôte, au moment où les chenilles saines effectuent leur mue du quatrième au cinquième stades. Le puparium est formé dans le lacis soyeux du nid et la mouche qui en provient peut encore attaquer les chenilles avant leur enfouissement préliminaire à la nymphose.

Dans ce cas, l'asticot provoque la formation de la gaine au point habituel

(2) *Anat. Rec.*, **82**, n° 3, 1942, p. 77 et *Amer. J. Anat.*, **76**, 1945, p. 33.

(3) L. Gallien, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 828; **238**, 1954, p. 402 et *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, **88**, 1954, p. 1.

(1) J. Pantel, *Cellule*, **26**, 1910, p. 27-216 et **29**, 1912, p. 7-289.

et reste dans celle-ci, entièrement fermée, pendant toute la phase histolytique de la chrysalidation; il ne reprend son développement que lorsque les processus d'histogénèse s'accélèrent et sort de l'hôte pour former son puparium dans le sol.

Il arrive que les chrysalides de *Th. pityocampa* présentent une diapause du type de celle qui se manifeste chez *Th. processionea* [2]. Pour déterminer quel pouvait être le sort des larves parasites éventuellement présentes dans les chrysalides en diapause, nous avons récolté un nombre important de ces dernières dans la région des Landes de Gascogne, en août 1952, au Moutchic, près de Lacanau.

Ces chrysalides ont donné naissance à des larves de *P. secunda*, au début du mois de juin 1953. Celles-ci ont aussitôt formé leur puparium et les adultes ont éclos, au laboratoire, à la fin du mois de juin. Les chrysalides non parasitées ont donné des papillons de Processionnaire dans le courant du mois de juin. Ces faits montrent que la *corrélation existant normalement entre le développement des asticots de la Tachinaire et celui des papillons est conservée à l'issue de la période de diapause.*

Du point de vue biocénotique, ce fait revêt une grande importance : la descendance des papillons ayant subi l'arrêt de développement n'échappe pas à l'attaque des tachinaires parasites.

Ainsi le développement endoparasitaire de *Phryxe secunda* BB. est sous la dépendance étroite de la physiologie de son hôte, phénomène dont E. Roubaud, en 1924 [3], a déjà fait ressortir la généralité chez les larves entomobies et qui confirme bien le rôle joué par les actions humorales dans le déterminisme des arrêts évolutifs, soit de l'hôte, soit du parasite. La diapause de l'hôte induit celle du parasite dans des conditions qui rappellent celles que Schneider [4] a mises en évidence pour certains hyménoptères parasites de Syrphides.

GÉNÉTIQUE. — *Étude de populations de* Sphæroma serratum *le long du littoral de la Grande-Bretagne*. Note de M. **Henri Hoestlandt**, transmise par M. Louis Fage.

En Grande-Bretagne, aux limites nordiques d'extension de *Sphæroma serratum* (Pays de Galles, Sussex), les populations ressemblent à celles du Nord-Ouest de l'Irlande et du Boulonnais (petit nombre de mutants). Dans le Sud-Ouest, elles se rapprochent de celles de la Bretagne (nombre et fréquence des mutants). « L'influx atlantique » chaud semble jouer un rôle primordial dans la répartition de ces mutants.

Au cours de ces dernières années, des populations de l'Isopode marin,

---

(2) E. Biliotti, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1703.
(3) E. Roubaud, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 10e série, 7, 1924, p. 197-248.
(4) F. Schneider, *Mitt. Schweiz. Ent. Gesselschaft*, 23, (2), 1950, p. 155-194.

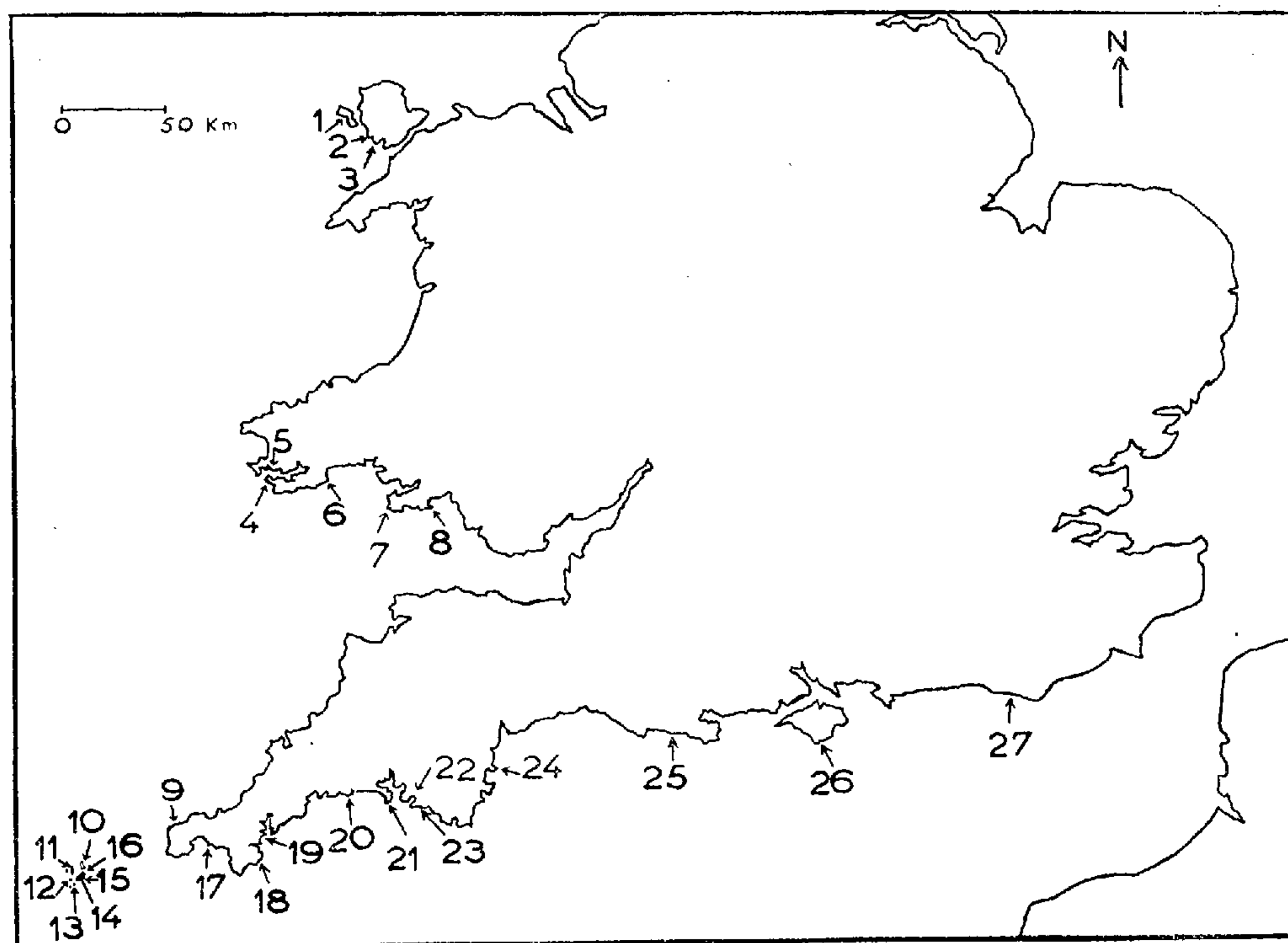
Sphæroma serratum (Fabricius) ont été inventoriées sur les côtes de Bretagne ([1]), du Boulonnais ([2]) et d'Irlande ([3]) où il a été examiné plus de 100 000 Sphéromes; les tableaux de fréquence des divers mutants ont été dressés et étudiés. La Grande-Bretagne, qui s'insère entre ces trois territoires, méritait donc des recherches similaires; *S. serratum* n'habite que sur les côtes Ouest et Sud du littoral de ce pays ([4]). Au cours des années 1953 et 1954, 25 000 Sphéromes sont recueillis en 27 stations. Les cinq types structuraux (*albicans* A, *discretum* D, *lunulatum* L, *ornatum* O, *signatum* S), ainsi que les deux mutants colorés (*rubrum* R, *aurantiacum* Au), signalés en Bretagne française, se retrouvent sur les côtes de Grande-Bretagne; aucun mutant nouveau n'est découvert.

	Effectif.	A.	D.	L.	O.	S.	R.	Au.
1. Tre Arddar Bay........	1254	37,1	62,8	–	–	–	–	–
2. Porth Nobla..........	146	39,7	51,3	8,9	–	–	–	–
3. Porth Cwyfan.........	123	84,5	13,0	2,4	–	–	–	
4. West Angle Bay.......	1217	18,0	71,8	9,0	0,3	–	0,7	–
5. Gelliswick Bay........	852	15,2	78,1	2,3	1,5	0,3	2,3	–
6. Lydstep Haven........	707	14,1	75,3	9,4	–	–	0,9	–
7. Worms Head..........	1102	21,1	52,4	26,4	–	–	–	–
8. Bracelet Bay..........	862	21,2	60,6	18,1	–	–	–	–
9. Saint-Yves............	908	27,5	62,0	9,9	0,1	0,4	–	–
10. Saint-Martin's.........	1204	31,8	47,6	–	13,4	6,9	–	–
11. Tresco...............	1142	9,7	55,3	7,3	11,9	15,5	–	–
12. Samson...............	605	23,9	41,6	1,1	12,1	21,1	–	–
13. Saint-Agnés...........	1042	21,5	49,8	0,5	5,1	22,8	–	–
14. Saint-Mary's Pool......	1105	21,4	50,1	2,2	16,5	9,5		
15. Old Town Bay........	1030	30,7	46,6	0,5	12,5	9,4	–	0,1
16. Toll's Island..........	407	21,1	50,6	0,9	15,7	11,5	–	–
17. Marazion.............	1144	12,3	62,2	17,4	5,2	0,3	1,2	1,1
18. Mên-Aver-Beach.......	1120	11,0	56,7	20,9	4,0	2,0	4,2	0,9
19. Swanpool Point.......	1212	14,2	37,9	17,1	20,6	2,1	5,9	1,9
20. Polperro.............	367	26,9	57,7	14,9	0,3	–	–	–
21. Barn Pool............	1117	9,4	75,2	0,4	4,9	–	9,9	–
22. Rum Bay..............	1111	19,6	64,4	3,8	5,6	–	6,3	–
23. Wembury Bay........	1042	11,8	41,1	13,9	19,0	0,1	14,0	–
24. Meadfoot Sands.......	1113	37,2	57,1	2,2	–	–	3,3	–
25. Lulworth Cow........	1277	20,8	73,2	6,0	–	–	–	–
26. Ventnor Bay..........	907	14,7	75,3	9,9	–	–	–	–
27. Ovingdean Gap........	1126	35,4	56,7	1,9	–	0,5	5,3	–

Le tableau ci-dessus donne les effectifs ainsi que la fréquence en pour-cent des divers phénotypes; les numéros des stations figurent sur

([1]) C. Bocquet, C. Levi et G. Teissier, *Arch. Zool. Exp.*, **87**, 1951, p. 245-297.
([2]) H. Hoestlandt et G. Teissier, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 667.
([3]) H. Hoestlandt, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1052; **238**, 1954, p. 2360.
([4]) H. Hoestlandt, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 683.

la carte. L'examen du tableau, comparé à ceux publiés antérieurement pour la Bretagne, le Boulonnais et l'Irlande permet quelques généralisations. Dans les stations extrêmes (Pays de Galles, 1 à 8; Sud-Sud-Est anglais, 24 à 27), on rencontre principalement les trois mutants A, D, L (rarement R) : parallélisme avec les stations du Nord-Ouest de l'Irlande



et du Boulonnais. O est bien délimité : il apparaît dans une baie profonde du Pays de Galles (4, 5) et est fréquent dans le Sud-Ouest (10 à 23); O manque dans le Boulonnais et en Irlande, il ne se retrouve qu'en Bretagne française. S est semblablement localisé, à part une exception vers le Sud-Ouest (27); il manque dans le Boulonnais, mais existe dans une baie d'Irlande (baie de Galway) et en Bretagne. R semble préférer des eaux calmes ou abritées; il n'existe pas aux Iles Scilly (10 à 16). Au se limite au Sud du Comté de Cornwall (17 à 19); il n'avait été trouvé antérieurement que dans une station de Bretagne, puis dans deux autres d'Irlande. Il faut signaler enfin, qu'aux Iles Scilly (10 à 16) situées à 50 km du littoral anglais, les mêmes mutants se retrouvent dans les diverses stations, et leurs fréquences sont relativement voisines : parallélisme avec les diverses populations à peu près homogènes du Boulonnais.

En conclusion, l'action de la température, liée à l'étalement de « l'influx atlantique » chaud en provenance de l'Ouest-Sud-Ouest, semble être le

facteur primordial de répartition des divers mutants étudiés. Les mutants les moins sensibles à un léger abaissement de température seraient D, A, L et R. S, Au et O exigeraient des eaux plus chaudes, mais ce dernier mutant serait le plus sensible. En second lieu, les baies rocheuses profondes semblent constituer un milieu favorable à l'augmentation du nombre des mutants. Enfin, le parallélisme entre les populations des côtes de Cornwall et de Bretagne actuellement séparées par la Manche s'explique peut-être par une union de ces deux territoires à la fin du Pliocène.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fermentation alcoolique en présence de quelques combinaisons de métaux de la famille du platine.* Note de Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Marcel Delépine.

Observations montrant que les combinaisons de l'iridium, du platine, du rhodium, du ruthénium sont relativement peu inhibitrices de la fermentation alcoolique, surtout celles où le métal est bien dissimulé (dérivés pyridinés, cyanés).

Lors de sa publication sur le comportement de l'*Aspergillus niger* (*Sterigmatocystis nigra*) en présence des composés de la famille du platine, M. Delépine [1] avait consigné que j'avais fait quelques expériences sur la fermentation alcoolique, en mentionnant que celle-ci n'est pas gênée par 1% de chloro-iridite de sodium $IrCl_6Na_3$, $12\,OH_2$ tandis qu'elle l'était par un chloroplatinate à la même dose; ce sont ces observations qui furent poursuivies et font l'objet de la présente Note.

Dans une première série d'expériences, je me suis bornée à étudier le dégagement de gaz carbonique dans un milieu fermentescible constitué par une décoction à 10 % de levure de panification fraîche; on stérilisait et centrifugeait et ajoutait pour 100 g de décoction, 20 g de glucose anhydre, puis la combinaison métallique; la fermentation était provoquée par l'addition de 1 g de levure fraîche; en même temps, on faisait une expérience témoin, sans addition de combinaison métallique. Le mélange fermentescible était placé dans une fiole munie d'un tube à dégagement se rendant sur la cuve à eau dans une éprouvette graduée; il était ainsi facile de voir immédiatement les différences entre un témoin et le même milieu chargé du sel essayé. Ces mesures n'ont évidemment qu'une valeur indicative, le gaz pouvant se dissoudre partiellement dans l'éprouvette.

Après 3 ou 4 h le témoin dégagea, par heure, successivement 50, 65 et 60 cm³ de gaz, tandis que le même milieu additionné du sel iridié (1 %) dégageait pour ainsi dire exactement les mêmes volumes. Des mesures faites les jours suivants donnèrent naturellement des dégagements moindres;

---

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1236.

par exemple, pour le témoin au 3ᵉ jour, 40 cm³; le 4ᵉ, 21; le 5ᵉ, 7, tandis que pour le mélange iridié on observait aux mêmes périodes : 42, 25 et 9 cm³; les différences sont insignifiantes. On remarquera que dans les premiers jours le dégagement journalier dépasse 1200 cm³.

D'autres essais similaires avec le chlororhodite de sodium, le chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné, le chloroplatinate de sodium, le chlorure platineux tétrapyridiné, etc. montrèrent, dans une première exploration qualitative, que la dissimulation du métal diminuait les effets nuisibles de la combinaison utilisée.

Après ces expériences préliminaires, au lieu de mesurer le gaz formé, il a paru plus simple de déterminer les pertes de poids résultant du départ de l'anhydride carbonique; après les premières heures pendant lesquelles le milieu fermentescible se sature de CO_2, on a des mesures qui peuvent parfaitement se comparer; nous n'en donnerons qu'un abrégé.

Toujours avec 100 cm³ du même milieu contenant 20 g de glucose, on a observé les résultats consignés dans le tableau suivant. Dans la 1ʳᵉ colonne, la formule du composé utilisé; dans la 2ᵉ, son poids; dans la 3ᵉ, la perte totale après cessation de production de CO_2; dans la 4ᵉ, le poids de glucose restant. Il n'a pas été fait de nouvelle fermentation avec les dérivés de l'iridium, puisque ce métal est certainement inoffensif.

Composé utilisé.	Poids % (g).	Perte de poids (g).	Glucose restant (g).
$PtCl_6Na_2.6OH_2$	0,05	9,8	0,14
	0,10	9,6	0,50
	0,50	4,8	9,75
$Cl_2Pt(C_5H_5N)_4 + 3OH_2$	0,50	10,0	0,12
	2	10,0	0,23
$Pt(CN)_4K_2$	1	9,5	0,13
$RhCl_6Na_3.12OH_2$	0,50	10,0	0,17
	2	4,9	10,1
$Ru(NO)Cl_5K_2$	0,10	9,5	0,13
	1	2,3	15
$Ru(CN)_6K_4 + 3OH_2$	1	9,6	0,12
Témoin	–	9,8	0,08

De ce tableau, il résulte que le chloroplatinate de sodium, à des doses allant jusqu'au gramme *par litre*, entrave à peine la fermentation; avec 5 g, elle l'est sérieusement, mais non annulée. Il devenait alors probable qu'avec des complexes masquant davantage les propriétés du métal, l'effet nuisible ne deviendrait plus perceptible. En fait, avec 10 g de platinocyanure par litre et même 20 g de chlorure de platine-II tétra-

pyridiné la fermentation est pour ainsi dire normale. Le rhodium-III hexachlorure de sodium à 5 g/l est indifférent, mais à 20 g, il n'a permis qu'une demi-fermentation. Pour le ruthénium, sous forme de nitroso-pentachlorure Ru $(NO)Cl_5K_2$ une dose de 1 g/l n'entrave pas la fermentation, mais le décuple l'arrête au premier quart. Emploie-t-on le dérivé cyané Ru $(CN)_6K_4$ la fermentation ne subit aucun dommage à la dose de 10 g (le palladium qui ne figure pas ici semble assez inhibiteur). Bref, il est incontestable que plus le métal est dissimulé, moins nocive est sa présence.

Après ces expériences qui font apparaître le platine moins inhibiteur vis-à-vis de la levure que Raulin ne l'avait constaté pour l'*Aspergillus niger*, j'ai fait quelques essais avec le nitrate d'argent si nocif pour cette moisissure. Je me bornerai à dire que 0,1 g de nitrate d'argent par litre, soit 1/10 000e, ne gêne pas la fermentation, mais que le double l'entrave presque totalement. Ces chiffres sont incomparablement supérieurs à ceux de Raulin dans le cas de l'*Aspergillus* (1/80 000e comme inhibiteur absolu, 1/3 200 000e pour une culture normale).

Les détails de ces diverses expériences seront publiés ailleurs.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence dans la thyroglobuline de la 3:3'-diiodothyronine, nouvelle hormone thyroïdienne.* Note de MM. **Jean Roche, Raymond Michel, Walter Wolf** et **Jacques Nunez**, transmise par M. Maurice Javillier.

Nous avons recherché si, en dehors de la thyroxine et des 3:5:3'- et 3:3':5'-triiodothyronines, la thyroglobuline ne renferme pas la 3:3'-diiodothyronine, dont nous avons récemment décrit la synthèse ([1]). On peut en effet envisager que ce corps prenne naissance dans la glande thyroïde par condensation de deux molécules de 3-monoiodotyrosine avec élimination d'un reste d'alanine.

Des lots de trois rats, ayant reçu par voie intrapéritonéale 50-75 μC ^{131}I Na sans entraîneur, ont été sacrifiés de 12 à 48 h après. Leurs corps thyroïdes, renfermant 10-12 % d'^{131}I injecté ont été broyés avec de la poudre de verre et extraits quatre fois par 0,5 ml NaCl à 0,9 %, les liquides recueillis ont été hydrolysés à 37° C, d'abord à pH 8,5 par les protéines pancréatiques totales (30 h), puis à pH 5,0 par la papaïne activée au moyen d'H_2S (12 h). L'hydrolysat obtenu, amené à pH 9,0 (NH_4OH conc.) a été analysé par chromatographie sur papier en présence de divers solvants. La séparation de la thyroxine et de la 3:3'-diiodothyronine n'a pu être réalisée que dans de nouveaux solvants mis au point par l'un de nous ([2]) et l'on trouvera ci-dessous les R_f des iodothyronines dans deux solvants.

([1]) J. Roche, R. Michel et W. Wolf, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 597.

([2]) Recherches non publiées de J. Nunez.

Corps étudié.	Quantités (µg) d'entraîneur utilisées.	*n*-butanol dioxane (4 : 1) sat. NH_4OH 2 N. R_f.	Méthanol-acétate de NH_4 0,2 M (1 : 2,5) pH 6,1. R_f.
3-monoiodothyronine	5	0,64	0,00
3 : 5-diiodothyronine	5	0,64	0,00
3 : 3'-diiodothyronine	5	0,48	0,23
3 : 3' : 5'-triiodothyronine	1	0,38	0,15
3 : 5 : 3'-triiodothyronine	5	0,60	0,00
Thyroxine	5	0,46	0,00
Iodures	5	0,38	0,68

Un chromatogramme à deux dimensions de l'hydrolysat thyroïdien marqué a été obtenu en utilisant comme premier solvant le *n*-butanol-dioxane saturé de NH_4OH 2 N (sens descendant, 16°C) et comme second le méthanol-acétate d'ammonium (sens ascendant, 3-4°C). Le radio-autogramme reproduit sur la figure 1 comporte plusieurs taches radioactives, dont l'une occupe la position de la 3 : 3'-diiodothyronine. La présence de 3 : 3' : 5'-triiodothyronine [3] est, en outre, confirmée par l'emploi de ce nouveau solvant, et celle d'une tache de nature inconnue (corps X) s'est révélée dans tous les cas.

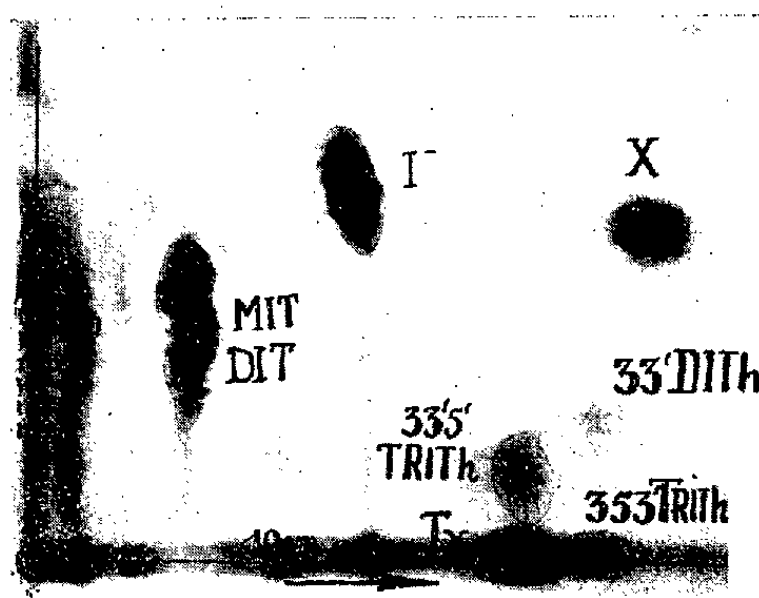


Fig. 1.

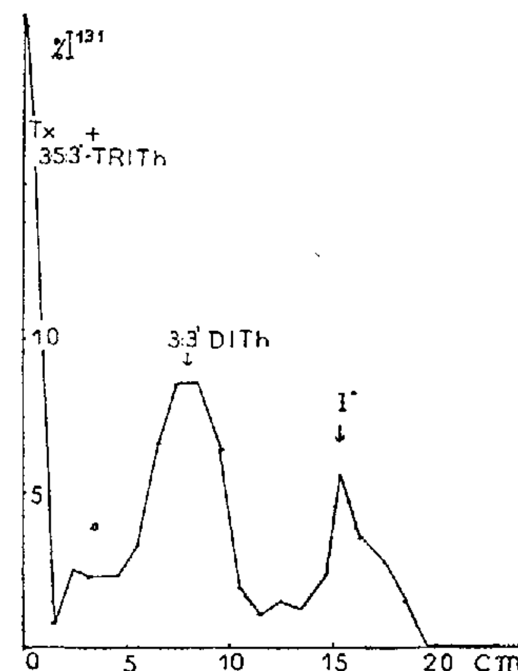


Fig. 2.

Fig. 1. — Radioautogramme bidimensionnel (horizontalement : *n*-butanol-dioxane-ammoniaque, 16° C); (verticalement méthanol-acétate d'ammonium, 3° C) de l'hydrolysat pancréatico-papaïnique total de la thyroglobuline de rats ayant reçu 12 h auparavant une injection d'iodures marqués sans entraîneur (Tx = thyroxine, 3:5:3' et 3:3':5'-TRITh = 3:5:3' et 3:3':5'-triiodothyronine, 3:3' DITh = 3:3'-diiodothyronine, X = corps iodé inconnu).

Fig. 2. — Radiochromatogramme (méthanol-acétate d'ammonium, 3° C) d'une fraction de l'hydrolysat pancréatico-papaïnique de la thyroglobuline de rats ayant reçu 48 h auparavant une injection d'iodures marqués sans entraîneur (Tx = thyroxine, 3:5:3'-TRITh = 3:5:3'-triiodothyronine; 3:3'-DITh = 3:3'-diiodothyronine, I⁻ = iodures). Abscisses : longueur du chromatogramme (cm.), ordonnées : % ^{131}I total de la prise d'essai.

(3) J. Roche, R. Michel et W. Wolf, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 251.

Nous avons concentré le corps considéré comme la 3:3'-diiodothyronine par chromatographie préparative d'un hydrolysat thyroïdien (solvant: *n*-butanol-dioxane-NH_4OH), élution de la bande radioactive de $R_f = 0,45$-$0,50$ par NH_4OH au quart et évaporation de l'éluat sous vide à température inférieure à 30°C, pour éviter la désioduration en 3-monoiodothyronine. Un radiochromatogramme (méthanol-acétate d'ammonium) établi à partir de la solution concentrée est reproduit sur la figure 2 ; il comporte trois sommets distincts, dont l'un correspond à la 3:3'-diiodothyronine ($R_f = 0,23$). La présence d'une tache radioactive de même R_f que celle-ci a été retrouvée dans divers autres solvants. La quantité de 3:3'-diiodothyronine marquée décelée dans certaines de nos expériences est égale à environ 25 % de celle de la thyroxine. Le dérivé diiodé apparaît plus précocement et son taux diminue par la suite, peut-être en raison de sa transformation en 3:3':5'-triiodothyronine par ioduration. Comme la 3:3'-diiodothyronine possède sensiblement la même activité antigoitrogène que la thyroxine ([4]), elle peut, à bon droit, être considérée comme une nouvelle hormone thyroïdienne.

Conclusions. — La 3:3'-diiodothyronine a été caractérisée dans les produits de l'hydrolyse enzymatique du corps thyroïde ; elle constitue une nouvelle hormone thyroïdienne d'activité voisine de celle de la thyroxine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Fixation de l'arsenic sur les cheveux par voie biochimique.* Note (*) de MM. **Henri-René Olivier** et **Marcel Le Peintre**, présentée par M. Louis Hackspill.

Certains germes telluriques anaérobies déterminent, dans les milieux où ils se développent, en même temps qu'ils abaissent le potentiel redox, des propriétés qui ont pour effet d'accentuer notablement la fixation de l'arsenic sur les cheveux qui y sont immergés, même si les concentrations en arsenic de ces milieux est faible, de l'ordre de 100 γ/l.

Les liaisons disulfures de la cystine, qui assurent les liaisons latérales entre les groupements polypeptidiques de la kératine des cheveux peuvent être brisées par certains agents réducteurs, qui les transforment en groupes SH. Étant donné l'intensité des réductions dans les milieux microbiens, où l'on peut mesurer des Eh pouvant atteindre —400 mV et l'affinité de l'As III pour les groupes SH, nous avons pensé mettre à profit ces propriétés caractéristiques, pour fixer de l'arsenic sur les cheveux, par voie biochimique.

([4]) J. Roche, R. Michel, W. Wolf et N. Etling, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1738.

(*) Séance du 14 février 1955.

Pour cela, nous avons plongé des cheveux, dont nous avions, au préalable, mesuré la teneur en arsenic, dans des milieux faiblement nutritifs, enrichis en As III, ensemencés en anaérobiose avec des clostridiums.

Après un temps de contact variable, les cheveux de toutes les expériences sont traités suivant la méthode toxicologique usuelle à savoir : lavages à l'eau, trempages d'une heure successivement dans HCl dilué à 5%, eau distillée, alcool à 96° et acétone. Les dosages sont effectués par la méthode de Cribier et par polarographie; les quantités d'arsenic fixées sont rapportées au gramme de cheveux.

Dans trois bocaux, B_1, B_2, B_3, contenant 2 l de bouillon VF-réductose tamponné à pH 7,6, dilué au 1/4 et 0,5 % de méthionine, on ajoute de l'As III aux concentrations suivantes : $112,5.10^{-9}$ dans B_1; 115.10^{-9} dans B_2. Dans B_3 on introduit 100 g de tuffeau d'Anjou contenant 2,5 mg/kg d'As et 2,3 g/kg de Fe. Chaque bocal est ensemencé en anaérobiose, sous huile de paraffine, avec *Cl. sporogenes* dans B_1, *Cl. bi-fermentans* dans B_2, *Cl. sporogenes* et *bi-fermentans* dans B_3; en même temps on immerge dans ces milieux des mèches de cheveux pesant 875, 878 et 820 mg, respectivement dans B_1, B_2 et B_3.

Pendant la durée de l'expérience, le pH des milieux ne varie pas; leur potentiel d'oxydo-réduction s'abaisse; le Eh minimum atteint : —60 mV dans B_1, — 80 mV dans B_2, — 175 mV dans B_3. Au bout de 67 jours, les cheveux ont fixé, malgré la faible concentration en As III des milieux : 120 γ/g dans B_1; 115 γ/g dans B_2 et 160 γ/g dans B_3.

Dans un 4ᵉ flacon, le liquide qui baigne les cheveux est une solution de méthionine à 1 %, recueillie, sous huile de paraffine, après percolation sur une colonne de terre arable.

Cette dernière a été ensemencée avec du *Cl. sporogenes;* sa teneur en arsenic est connue : 5,2 mg/kg; il s'agit d'As insoluble dans l'eau. La durée du contact est de deux mois. Les cheveux fixent en 60 jours 132 γ/g d'arsenic. Là encore l'arsenic fixé a été au préalable solubilisé par action microbienne. Cette solubilisation de l'arsenic des sols sous l'influence des fermentations a été signalée par J. F. Reed et M. B. Sturgis (1); J. E. Greaves (2); C. Thom et K. B. Raper (3). Nous en avons vérifié expérimentalement la réalité, en lixiviant des terres, enrichies en clostridiums, par des milieux nutritifs, en anaérobiose. On obtient ainsi, dans les liquides recueillis, des concentrations en arsenic qui peuvent s'élever jusqu'à 875.10^{-9}. Pour apprécier l'influence de la nature du milieu dans les phénomènes ci-dessus rapportés, on compare les quantités d'As fixé dans un milieu septique et dans diffé-

(1) *J. Amer. Soc. o. agron.*, 28, 1936, p. 435.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 1933, p. 35.
(3) *Science*, 76, 1932, p. 548.

rents milieux aseptiques, pour des concentrations en arsenic identiques : 50.10^{-6} d'As III et un même temps de contact : 4 jours.

Fixation en milieu septique (*Cl. sporogenes*) : 1560 γ/g.

Fixation en milieux aseptiques : 32 γ/g (VF-réductose-pénicilline); 41 γ/g (méthionine); 11 γ/g (eau distillée).

Le Fe II favorise la fixation de l'arsenic, comme le prouve l'action des eaux minérales arsenicales et ferrugineuses de La Bourboule sur des cheveux qui y sont immergés.

Eau de Croizat (As III : $10,77.10^{-6}$; Fe II : $5,8.10^{-6}$), fixation : 36,6 γ en 1 mois; 77 γ en 3 mois.

Eau de Périère (As III : $6,15.10^{-6}$; Fe II = 0), fixation : 9 γ en 3 mois.

Ainsi, dans nos expériences, la nature du milieu et le fer apporté par les terres peuvent jouer un rôle; mais, il est beaucoup moins important que celui du métabolisme anaérobie microbien choisi pour l'intensité de ses processus d'oxydo-réduction.

PARASITOLOGIE. — *Présence simultanée d'une Microsporidie,* Thelohania georgevitchi (1) *sp. nov. dans les cellules intestinales de* Polydora giardi *M. et dans un Cilié parasite du tube digestif de ce même Polychète.* Note de M. **Pierre de Puytorac**, transmise par M. Louis Fage.

Dans 50% des *Polydora giardi* de Roscoff vit un Cilié astome, non décrit, qui, dans 70% des cas, est parasité par une Microsporidie. Les cellules de l'épithélium intestinal de l'hôte hébergent, d'autre part, une Microsporidie dont la forme et l'évolution sont assez semblables à celles de la précédente pour laisser croire qu'il s'agit, fait assez exceptionnel, d'un seul et même parasite.

Divers auteurs ont signalé, chez les Microsporidies, l'existence d'un hyperparasitisme portant sur des Protozoaires parasites d'un hôte, notamment des Grégarines ou des Myxosporidies, mais la Microsporidie n'infeste, alors, jamais en même temps les tissus de l'hôte. Deux cas semblables sont connus chez des Ciliés : celui de *Nosema balantidii* Lutz et Splendore (1908) chez un *Balantidium sp.* du cloaque de *Bufo marinus* et celui de *Gurleya nova* Hovasse (1950) chez *Spirobutschliella clignyi* (Cep.) commensal de l'intestin de *Pomatoceros triqueter* L. C'est donc un autre exemple différent des précédents que nous avons observé sur des coupes du tube digestif des *Polydora giardi*.

Chez l'Infusoire endoparasite, la Microsporidie, surtout localisée dans le cytoplasme, où prédominent de nombreux stades de la sporogénèse, atteint, parfois, le macronucleus où elle peut en imposer pour un nucléole;

(1) Dédiée à J. Georgévitch.

mais, la coloration de Feulgen y révèle alors l'existence d'un ou de deux grains Feulgen positifs qui sont les noyaux du parasite. Le sporonte est une cellule arrondie, de 4 μ de diamètre, dont le noyau, excentriquement placé, présente fréquemment trois masses chromatiques à son pourtour.

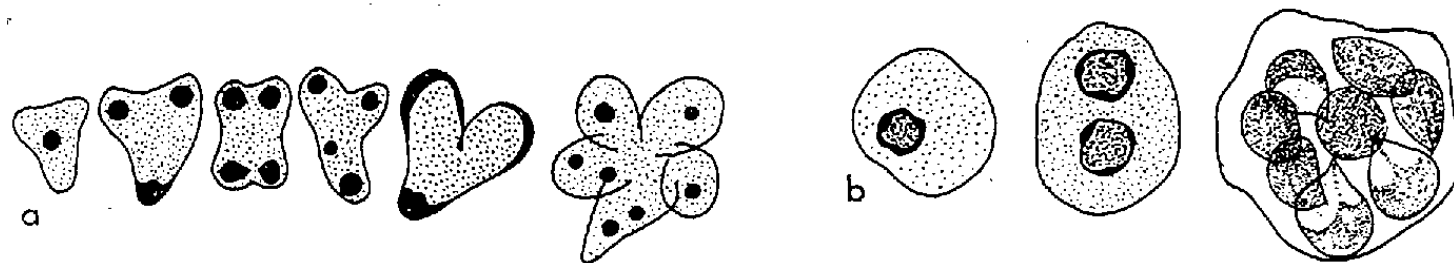


Fig. 1. — *Thelohania georgevitchi* chez le Cilié (G = 3 200); *a*, quelques stades de la schizogonie; *b*, quelques stades de la sporogénèse.

Il se transforme, après croissance, puis divisions successives des noyaux et condensation de tout le cytoplasme autour de ceux-ci, en un pansporoblaste à huit sporoblastes donnant chacun une spore, piriforme ou ovoïde, avec capsule polaire antérieure munie d'un filament polaire (*fig.* 1 *b* et *fig.* 2 *a* et 2 *c*). Tous ces faits établissent le caractère microsporidien du parasite et le déterminent comme appartenant au genre *Thelohania*,

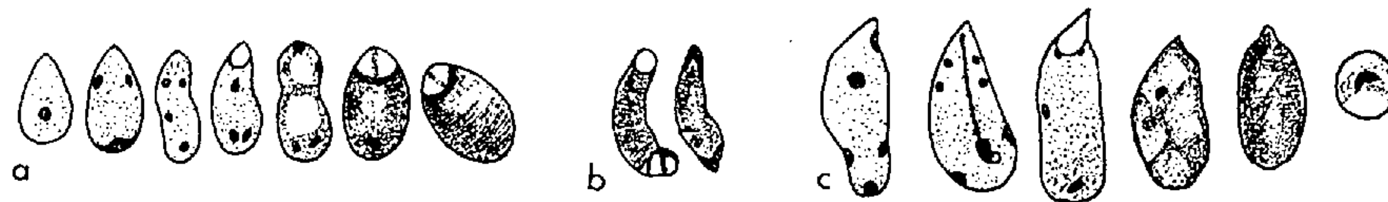


Fig. 2. — *Thelohania georgevitchi* chez le Cilié (G = 2 500); *a*, quelques stades de la transformation du sporoblaste en microspore; *b*, deux spores anormales, *c*, quelques stades de la transformation du sporoblate en macrospore.

jusqu'alors mentionné uniquement chez des Arthropodes. Le nombre 8 des spores, dans un pansporoblaste, n'est jamais dépassé. Elles ont un dimorphisme général marqué. Les microspores (3 à 5 μ), comme les macrospores (6 à 9 μ) ont tendance à rester longtemps disposées en rosette ou groupées (*fig.* 1 *b* et *fig.* 2 *a* et 2 *c*). Dispersées, elles siègent souvent dans l'endoplasme superficiel, implantées perpendiculairement à la surface du Cilié. Les formes végétatives amœboïdes, de 1 à 2 μ, et les stades de schizogonie sont très dispersés chez l'astome (*fig.* 1 *a*).

Ils abondent, au contraire, *dans les cellules intestinales du Polydore*. Là, le schizonte est une cellule semblable à celle qui existe chez le Cilié. Elle se multiplie par division binaire simple, donnant deux cellules filles se divisant, à leur tour, après un temps de repos, pour former des amas de quatre cellules (*fig.* 3, s, s_1, s_2), ou par divisions multiples retardées, c'est-à-dire passage par des stades de méronts plasmodiaux plurinucléés, qui se divisent, secondairement, par étirement (*fig.* 3, *sz*) ou, si les divi-

sions sont accélérées, par fragmentations digitées (*fig.* 3, *sd*). La sporogénèse est proche de celle décrite chez le Cilié, quoique moins répandue, et l'évolution du pansporoblaste est comparable dans les deux cas. De plus, les spores ont les mêmes tailles et les mêmes formes. Il semble donc s'agir,

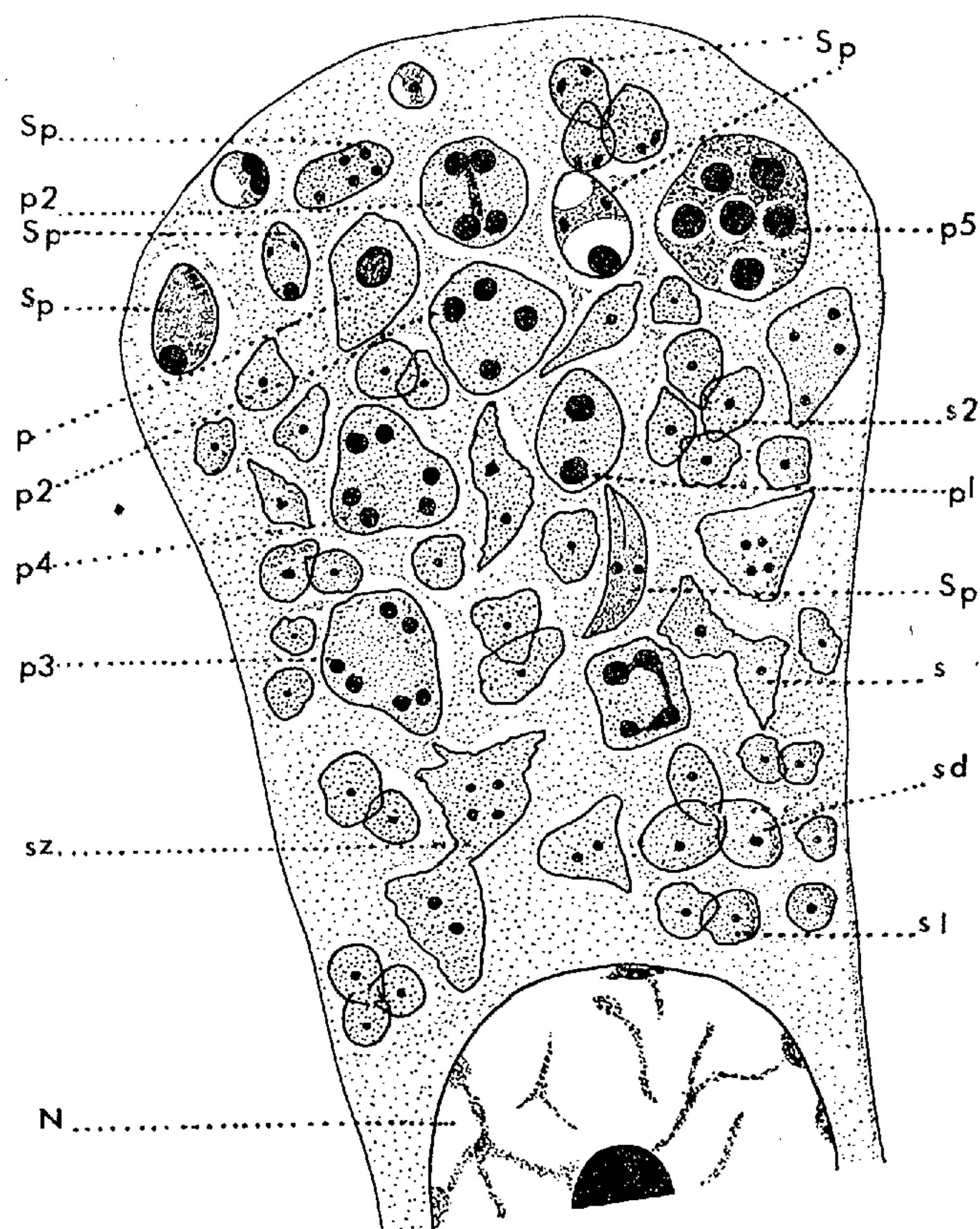


Fig. 3. — Cellule intestinale de Polydore infestée par la Microsporidie (G = 2 500); *sz*, schizogonie; *s*, s_1, s_2, stades de la schizogonie par division binaire; *sd*, division multiple; *p*, sporonte; p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, stades de la formation du pansporoblaste; *Sp*, stades de la formation des spores; *N*, noyau de la cellule.

d'un côté comme de l'autre, de l'évolution d'une même Microsporidie, différente morphologiquement et biologiquement des types connus de *Thelohania* et dont nous faisons une nouvelle espèce. Elle ne cause pas de dommage apparent important au Cilié. Par contre, les cellules intestinales infestées, se renflent en massue ou en urne, sans que le noyau présente une hypertrophie marquée ou un changement de structure net.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 3 janvier 1955.)

Note présentée le 20 décembre 1954, de M[lle] *Michelle Hamelin*, Etude des réactions dans l'état solide à hautes températures, du système $TiO_2 — Cr_2O_3 — Al_2O_3$:

Page 81, 10e ligne, *au lieu de* 6° le composé D(1 TiO_2.1 Cr_2O_3), *lire* 6° le composé D(1 TiO_2.1 Al_2O_3).

Note présentée le même jour, de M. *Pierre Marcellin*, Repérage des lenticelles perméables aux gaz à la surface d'un fruit:

Page 111, note (1) au bas de la page, *au lieu de* Le nombre des lenticelles ouvertes..., *lire* Le nombre des lenticelles fermées....



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 FÉVRIER 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT, PUIS DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **JACQUES HADAMARD** signale à l'Académie la présence de M. **JEAN KARAMATA**, membre de l'Académie Serbe, professeur à l'Université de Genève, Directeur du Journal de l'Enseignement mathématique. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *La quasi-analyticité tirée des séries de fractions rationnelles.* Note de M. **ARNAUD DENJOY**.

Exposé de l'analyse, peut-être susceptible de nouveaux développements, ayant conduit l'auteur, de la recherche des conditions pour que les pôles apparents d'une série absolument convergente de fractions rationnelles simples soient des singularités effectives, au théorème énoncé dans sa Note aux *Comptes rendus* du 19 décembre 1921.

C'est par l'étude des séries de fractions rationnelles que M. Borel découvrit en 1912 la quasi-analyticité de certaines fonctions de variables réelles, à savoir la propriété pour chacune d'elles d'être déterminée dans la totalité de son champ de définition par sa valeur et celle de toutes ses dérivées en un seul point, même si la série de Taylor en ce point a son rayon de convergence nul. C'est également à la recherche de la quasi-analyticité des séries de fractions rationnelles que je dus d'être conduit au théorème énoncé dans ma Note du 19 décembre 1921 (1). La voie que j'ai suivie appellerait peut-être des prolongements; et à l'intention des chercheurs intéressés à des questions connexes, je me permets de faire connaître le cheminement de mon analyse. Je l'ai d'ailleurs sommairement indiqué dans ma Notice de 1934.

Avec Borel, la quasi-analyticité des fonctions d'une variable réelle $F(a + te^{i\omega})$ était un effet de la quasi-monogénéité d'une fonction $F(z)$ sur un domaine C, généralement privé de points intérieurs, mais contenant parallèlement à toute direction une plénitude de droites $\Delta(z = a + te^{i\omega})$, et aussi une plénitude de cercles c de centre a quelconque dans C. Au contraire la théorie générale née de ma Note de 1921 explique par la quasi-analyticité des fonctions d'une variable réelle la monogénéité de Borel.

---

(1) *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 1329.

On est revenu un peu plus tard à la quasi-analyticité, conséquence de la monogénéité borélienne des séries $S[\Sigma A_k/(z-a_k)]$ quand les coefficients A_k tendent assez rapidement vers zéro. On affecte des fonctions méromorphes ou rationnelles formant suites, de coefficients tendant vers zéro assez vite pour que la série totale S obtenue vérifie les conditions de Borel. Inutile de dire que ces exemples sont sans le moindre rapport avec les difficiles questions constituant la théorie générale, magnifiquement enrichie par une pléiade de grands analystes, dont Carleman fut le premier.

Les plénitudes de droites Δ et de cercles c sur lesquelles la série S converge (n)[= normalement : $|A_k|/|z-a_k| < u_k$ indépendant de z sur Δ ou sur c, $\Sigma u_k < \infty$] existent dès que, avec $\lim A_k = 0$, $\Sigma |A_k| \log 1/|A_k| < \infty$ (²). *Cette condition notée* (L) *sera la seule ci-après invoquée.* Le cas le plus intéressant est celui où les a_k *sont partout denses sur une région du plan.*

Nous posons comme il suit la question du caractère formel ou effectif des singularités apparentes a_k.

Si la série S *converge* (n) *sur une ligne* s *vers une fonction* $K(z)$ *holomorphe sur* z, *en résulte-t-il nécessairement que les* A_k *relatifs aux* a_k *situés dans le domaine d'holomorphie de* $K(z)$ *sont tous nuls ?*

En octobre 1921 on ne rejetait pas, mais personne n'avait montré par un exemple, la possibilité d'une nature formelle pour les a_k concurremment avec $\Sigma|A_k| < \infty$. On possédait par contre le résultat opposé de M. Borel, si $\log\log 1/|A_k| > k^2$ (environ). Alors les A_k sont nuls.

D'un point a de s comme centre nous décrivons une circonférence γ séparant les deux régions c finie et c' infinie, le rayon de γ étant choisi, dans une plénitude, assez petit pour que : 1° s atteigne γ à partir de a, de part et d'autre de a, aux premiers points α et β ; 2° sur γ, S converge (n) ; 3° sur $c+\gamma$, $K(z)$ est holomorphe.

Nous réduisons s à l'arc $\alpha\beta$ inclus dans c (sauf pour α et β) ; α et β séparent sur γ deux arcs γ_1 et γ_2.

Soient r_1 et r_2 les régions finies des courbes simples $\gamma_1 + s$ et $\gamma_2 + s$; puis respectivement S_1, S_2, S_3 les séries formées des termes de S dont les pôles sont dans r_1, dans r_2, dans c'. Soient, définies et holomorphes à l'extérieur de ces régions, $f_1(z)$, $f_2(z)$, $f_3(z)$ les sommes de ces séries, et φ_1, φ_2, φ_3 les sommes des mêmes séries sur les frontières de ces régions. f_i, holomorphe à l'extérieur de la région de sa définition, reste continue sur la frontière de cette région et y prend la valeur φ_i.

En tout point ζ de s, $K(\zeta) = \varphi_1(\zeta) + \varphi_2(\zeta) + f_3(\zeta)$; $f_1(z)$ est holomorphe dans r_2 et continu sur s avec la valeur $\varphi_1(\zeta)$; $K(z) - f_2(z) - f_3(z)$ est holomorphe dans r_1 et continu sur s avec la même valeur $\varphi_1(\zeta)$ que $f_1(z)$. *Si* s *est rectifiable*, d'après un théorème de Painlevé, $f_1(z)$ et $K(z) - f_2(z) - f_3(z)$ forment dans la totalité de c une fonction holomorphe unique.

(²) *Rendiconti del Circolo di Palermo*, 50, 1926, p. 1-95.

Donc, si nous fendons le plan par la coupure γ_1, parcourue par le point ζ_1 : d'une part $f_1(z)$, définie au départ (et holomorphe) dans c', est *continue sur* γ_1 avec la valeur $\varphi_1(\zeta)$, *du côté extérieur à c ;* d'autre part, $f_1(z)$ est prolongeable dans la totalité de c, jusqu'à la coupure γ_1 où elle parvient (*du côté intérieur à c*) avec la valeur $K(\zeta_1)-f_2(\zeta_1)-\varphi_3(\zeta_1)$, *continue sur* γ_1.

b étant un point de γ_2, une substitution $[z, (bz+p)/(z+q)]$ change γ en l'axe imaginaire. La question posée est alors la suivante :

Les $a_k=\alpha_k+i\beta_k$ *vérifiant les conditions* $0<\alpha_k<m$, $|\beta_k|<h$, *et les* A_k *satisfaisant à* (L), R *étant le rectangle* $(0<x<m, |y|<h)$ $(z=x+iy)$ *et* σ *le segment* $(x=0, |y|<h)$, *la fonction* $F(z)$ *égale à* $\Sigma A_k/(z-a_k)$ *à l'extérieur de* R, *est holomorphe dans tout le plan diminué de la coupure* σ, *et en tout point it de* σ *elle est continue de chaque côté de* σ. *En résulte-t-il* $A_k=0$, *quel que soit* k?

Nous désignons par $F(it+0)$ pour l'intérieur de R et par $F(it-0)$ pour l'extérieur, les deux limites de $F(z)$ sur σ.

Si $\varphi(t)=F(it+0)-F(it-0)$ est constamment nul, F holomorphe dans tout le plan est identique à zéro. Si cette conclusion tient simplement à des propriétés générales de la suite A_k, se conservant pour toute suite partielle de celle-là, il en résultera que tous les A_k sont nuls.

En effet, il existe une plénitude de nombres λ, avec $0<\lambda<m$, tels que la série S converge(n) sur la droite $x=\lambda$. Si donc S_λ désigne la série S réduite aux termes pour lesquels $\lambda<\alpha_k<m$, et si $F_\lambda(z)$ est la somme de cette série hors de R_λ $(\lambda<x<m, |y|\leqq h)$, on trouve $F_\lambda(z)=0$. On en conclut que, pour toute valeur de α_k, le terme unique ou la somme des termes correspondants de S sont nuls. Donc le ou les coefficients A_k corrélatifs sont nuls, et $A_k=0$ quel que soit k.

Soit $B=\Sigma A_k$ et $F_1(z)=F(z)-B/(z+1)$; $F_1(z)z^{-2}$ tend vers une limite pour z infini; $F_1(z)$ est holomorphe pour $x>0$ et continu pour $x=+0$. Donc $|F_1(z)|/(|z|^2+1)$ est borné par un nombre fini M, pour $x\geqq+0$. Pour $\xi>m$, soit $c(\xi)$ le cercle $|z-\xi|=\xi$, ou $z=-2i\xi\sin\omega\, e^{i\omega}$ $(0<\omega<\pi)$.

$$\frac{(-1)^p}{p!}F_1^{(p)}(\xi)=\sum\frac{A_k}{(\xi-a_k)^{p+1}}-\frac{B}{(\xi+1)^{p+1}}=\frac{(-1)^p}{2i\pi}\int_{c(\xi)}\frac{F_1(z)\,dz}{(z-\xi)^{p+1}}.$$

Donc

$$\frac{|F_1^{(p)}(\xi)|}{p!}<\frac{M}{2\pi\xi^{p+1}}\int_0^\pi\frac{\xi\,d\omega}{\xi^2\sin^2\omega+1}.$$

La dernière intégrale vaut $2\int_0^{\pi/2}$, et dans ce champ $\sin\omega$ peut être remplacé par ω; M' étant indépendant de ξ et de p : $(p!)^{-1}|F_1^{(p)}(\xi)|<M'\xi^{-p-1}$, et, pour ξ réel $>m$:

$$\Sigma A_k\left(1-\frac{a_k}{\xi}\right)^{-p-1}-B\left(1+\frac{1}{\xi}\right)^{-p-1}=\delta M' \qquad (|\delta|<1).$$

Posons $\xi=p/u$, u étant réel positif quelconque. Quand p croît indéfiniment, ξ finit par surpasser m. La fonction $G(u)=\Sigma A_k e^{a_k u}$ s'introduit et

$$(1)\qquad |G(u)|<M'+|B|e^{-u}<M'+|B|=N \qquad (u \text{ réel} > 0).$$

Si $u = \lambda e^{-i\theta} = u' + iu''$, avec $|\theta| < \pi/2$, et $\xi_\theta = (h|\sin\theta| + \xi) e^{i\theta}$ (ξ_θ extérieur à R), $c(\xi_\theta)$ étant le cercle $|z - \xi_\theta| = \xi = p/\lambda$ et $G_\theta(u) = \Sigma A_k e^{(a_k e^{-i\theta} - h|\sin\theta|)\lambda}$, on trouve $|G(u)| < N e^{h|u'|}$.

Mais $G(u)$ se prête à une autre expression.

Soit C un contour dont la région positive contient R et non pas x :

$$F(x) = \frac{-1}{2i\pi}\int_C \frac{F(x)\,dz}{z - x}, \qquad G(u) = \frac{1}{2i\pi}\int_C F(z)\,e^{uz}\,dz;$$

F étant holomorphe entre σ et C, C peut être aplati bilatéralement sur σ. Donc

$$G(u) = \frac{1}{2\pi}\int_{-h}^{h} \varphi(t)\,e^{itu}\,dt. \tag{2}$$

Si $\pi N'/h$ est le maximum de $|\varphi(t)|$, on retrouve $|\Sigma A_k e^{a_k u}| < N' e^{h|u''|}$. *Cette conclusion, tirée de la seule condition* (L) *et appuyée sur l'expression* (2) *de* $G(u)$, *suffit-elle à entraîner que tous les* A_k *soient nuls* ?

Au début de novembre 1921 l'analyse que je venais d'entreprendre s'arrêtait ici. A Julius Wolff venu me voir à Utrecht et encore ignorant de ces questions, je me montrai enclin à croire toujours effectives les singularités formelles a_k. Rentré à Groningen, au bout d'une semaine, il démentait mon préjugé en m'adressant ses remarquables exemples [que je renforçais le 16 janvier 1922 en réalisant de plus $\log 1/|A_k| \sim k\sqrt{v_k}$ si $\Sigma v_k < \infty$, condition où Carleman voyait la vraie limite des A_k, et d'où résulte déjà la possibilité de $\log|G(u)| < -|u|^{1/3-\varepsilon} + h|u''|$, sans que tous les A_k soient nuls]. Le résultat de Wolff exigeait de soumettre les A_k à une décroissance assez rapide. Déjà la condition [$\log 1/|A_k| . \log^{-1} k$ infiniment grand avec k] entraîne sur une plénitude de cercles c ou de droites Δ la convergence (n) de S et de toutes les séries dérivées; $F(it+0)$, $F(it-0)$ et $\varphi(t)$ étaient indéfiniment dérivables, avec $\varphi(t) = 0$ hors de σ, donc $\varphi^{(n)}(\pm h) = 0$, n quelconque. Les ordres de grandeur des $1/A_k$ et des $\varphi^{(n)}(t)$ étant liés, l'intégration par parties de l'expression (2) de $G(u)$, un nombre quelconque de fois suivant la valeur de $|u|$, était indiquée. $G(u)$ se trouvait borné sur des courbes entre lesquelles, si leur écart était insuffisant, $|G(u)|(< e^{|u|}$ ne pouvait pas se redresser. Le théorème de ma Note du 19 décembre 1921 apparaissait.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations superposées dans une chambre d'équilibre à étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

La superposition des oscillations dans les chambres d'équilibre à étranglement optimum, quoique moins redoutable que dans les chambres d'équilibre ordinaire, demeure dangereuse.

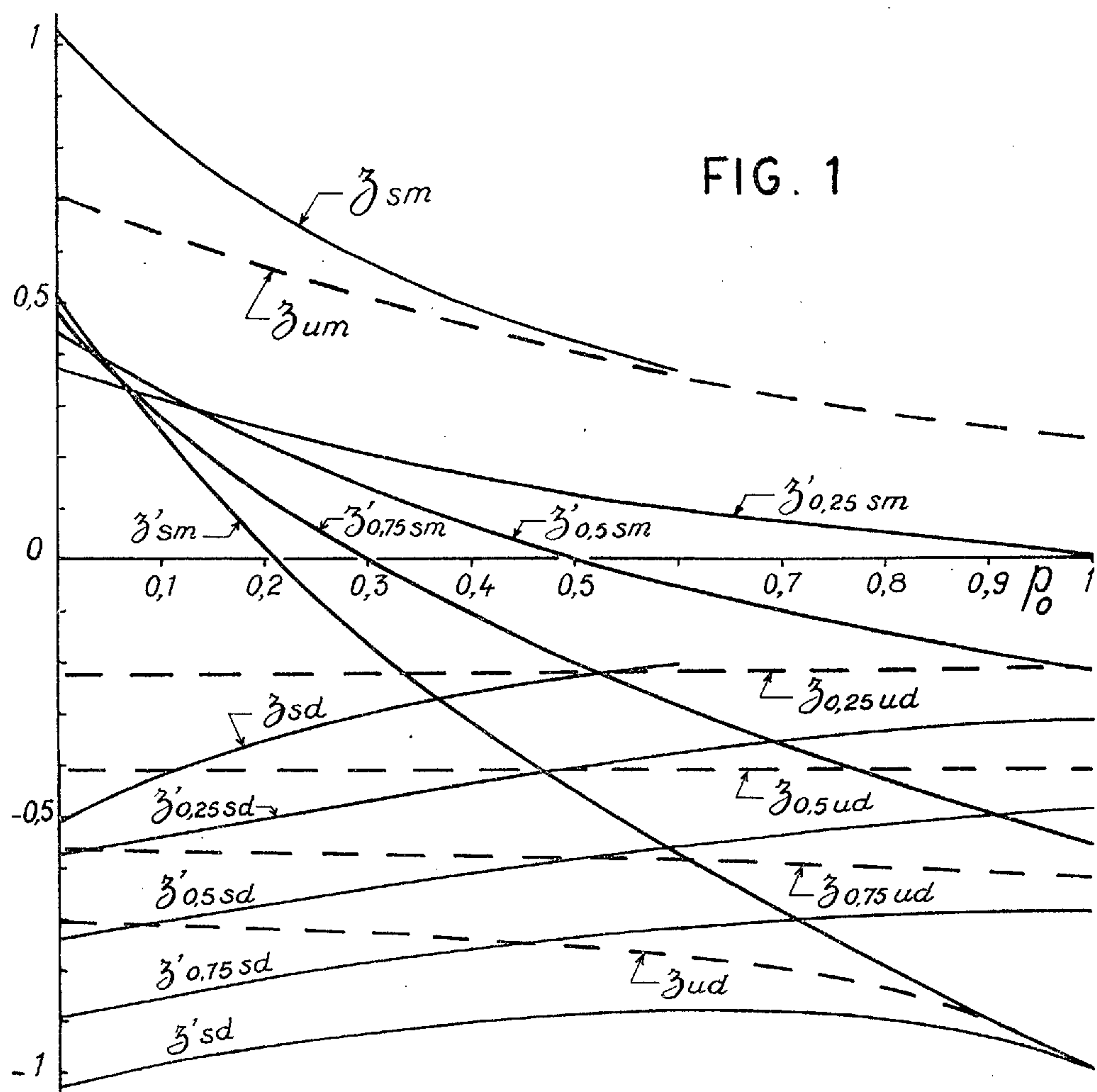
Dans deux Notes précédentes ([1]), nous avons étudié le problème de la superposition des oscillations dues à deux manœuvres instantanées inverses consécutives, dans une chambre d'équilibre ordinaire.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 476 et 701.

Étant donné l'importance pratique des chambres d'équilibre à étranglement, nous avons effectué la même étude pour de tels ouvrages supposés équipés avec l'étranglement optimum r_0 relatif à une fermeture totale instantanée du débit maximum Q_0, pour chaque valeur de p_0.

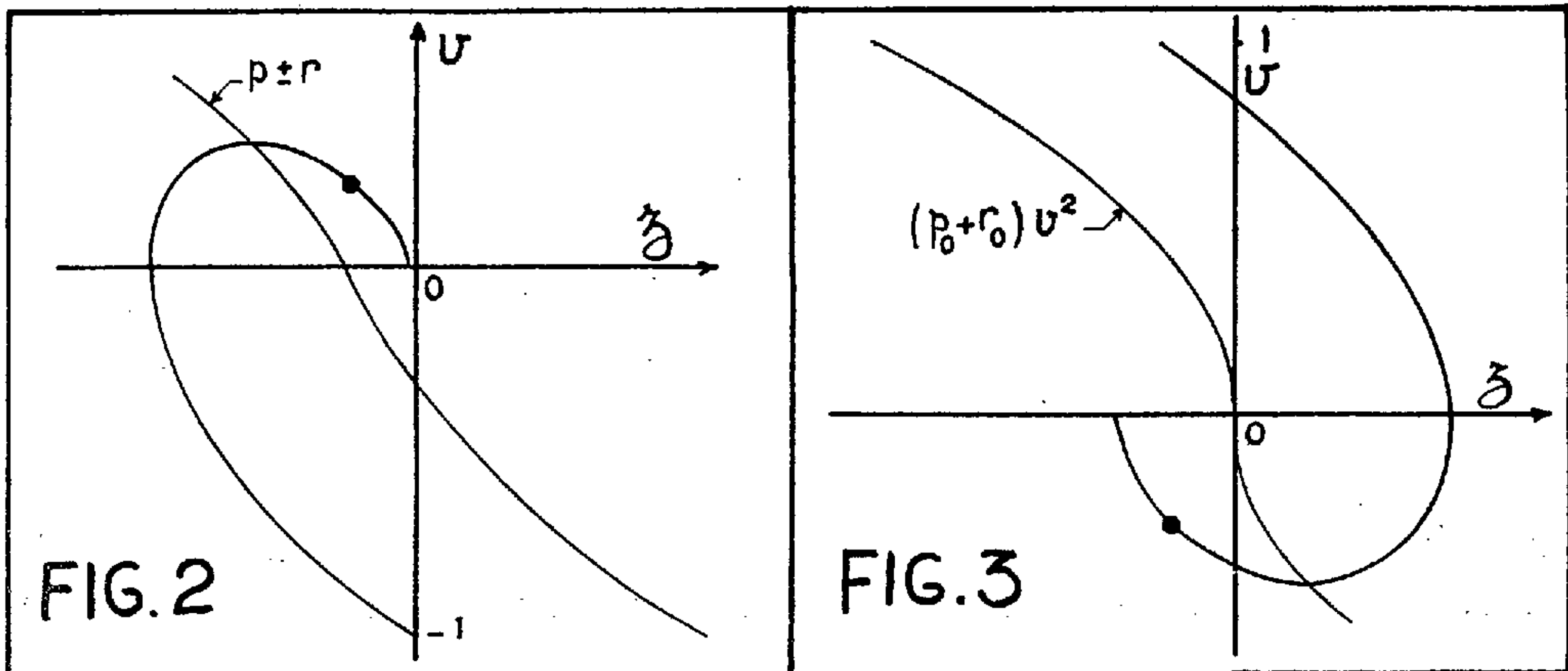
Les manœuvres successives considérées et les notations adoptées demeurant les mêmes que dans les deux Notes précédentes ([1]), nous résumons, dans la figure 1 et le tableau joints à la présente Note, les résultats que nous avons obtenus pour les chambres d'équilibre à étranglement.



De façon générale, on observe que les superpositions d'oscillations, tout en pouvant provoquer dans certains cas des amplitudes dangereuses, produisent toutefois une amplification de celles-ci moindre que dans le cas des chambres d'équilibre ordinaires et cela, d'autant plus que p_0 et par suite r_0 sont plus grands.

	p_0	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
	r_0	0,707	0,738	0,775	0,850	0,960	1,08	1,23
	z_{um}	0,707	0,64	0,57	0,455	0,357	0,28	0,23
	z_{sm}	1,028	0,830	0,687	0,49	0,365	–	–
	k_m	1,455	1,297	1,205	1,076	1,021		–
	z_{ud}	−0,707	−0,713	−0,72	−0,74	−0,775	−0,84	−1
	z_{sd}	−0,512	−0,420	−0,354	−0,262	−0,204	–	–
	k_d	0,725	0,589	0,491	0,354	0,263	–	–
$\lambda = 0,25$	$z'_{0,25\,sd}$	−0,577	–	−0,507	−0,436	−0,38	−0,34	−0,316
	$z_{0,25\,ud}$	−0,224	–	−0,224	−0,225	−0,22	−0,2175	−0,216
	$k'_{0,25\,d}$	2,58	–	2,26	1,96	1,728	1,563	1,463
	$z'_{0,25\,sm}$	0,372	–	0,252	0,161	0,092	0,05	0,003
	$k'_{0,25\,m}$	0,526	–	0,442	0,354	0,258	0,1786	0,013
$\lambda = 0,50$	$z'_{0,5\,sd}$	−0,740	–	−0,670	−0,612	−0,553	−0,523	−0,487
	$z_{0,5\,ud}$	−0,41	–	−0,41	−0,41	−0,41	−0,412	−0,412
	$k'_{0,5\,d}$	1,803	–	1,633	1,493	1,35	1,27	1,182
	$z'_{0,5\,sm}$	0,44	–	0,222	0,062	−0,056	−0,15	−0,222
	$k'_{0,5\,m}$	0,622	–	0,39	0,136	−0,157	−0,536	−0,965
$\lambda = 0,75$	$z'_{0,75\,sd}$	−0,891		−0,816	−0,759	−0,72	−0,695	−0,689
	$z_{0,75\,ud}$	−0,567	–	−0,57	−0,578	−0,585	−0,604	−0,626
	$k'_{0,75\,d}$	1,57	–	1,43	1,312	1,23	1,15	1,1
	$z'_{0,75\,sm}$	0,480	–	0,123	−0,110	−0,288	−0,435	−0,56
	$k'_{0,75\,m}$	0,68	–	0,216	−0,242	−0,806	−1,552	−2,43
$\lambda = 1$	z'_{sd}	−1,028	–	−0,953	−0,902	−0,881	−0,9	−1
	z_{ud}	−0,707	–	−0,72	−0,74	−0,775	−0,84	−1
	k'_d	1,455	–	1,32	1,22	1,137	1,072	1
	z'_{sm}	0,512	–	0,027	−0,317	−0,581	−0,798	−1
	k'_m	0,725	–	0,047	−0,696	−1,625	−2,85	−4,35

On peut observer également que l'instant d'intervention de la 2e manœuvre pour lequel l'oscillation superposée atteint le maximum d'amplitude ne correspond pas exactement à l'intersection de la courbe (v, z) et de la courbe



donnant $p+r$ en fonction de v, c'est-à-dire au maximum de la valeur absolue de v, mais à un instant légèrement postérieur, comme le montrent les figures 2 (fermeture 100 % succédant à une ouverture 100 %) et la figure 3 (ouverture 100 % succédant à une fermeture 100 %).

M. **Gaston Julia** rend compte de sa mission de délégué de l'Académie au Centenaire de la mort de **Gauss**, célébré à Göttingen, le 19 février dernier.

M. **Gustave Ribaud** fait hommage à l'Académie des fascicules 266 et 294 des *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* dont il est l'un des auteurs, le premier avec la collaboration de MM. Numa Manson et Rostislav Vichnievsky intitulé : *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées;* le second, avec M. Numa Manson intitulé : *Équilibres physico-chimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées.*

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la Cinquième session des **Journées de la science**, organisées par le **Conseil national des recherches d'Italie**, qui se tiendront à Milan, du 12 au 14 avril 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs Nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National Albert. *Monographie éthologique de l'Hippopotame*, par René Verheyen.

2° id. Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. De Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fascicules 14, 26, 28, 31, 32, 33, 36.

3° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Fisiologia rasteny*. 1 et 2.

4° *Memoirs of the Metropolitan technical College. Tokyo, Japan*, n° 1.

GÉOMÉTRIE ARITHMÉTIQUE. — *Sur les ovales en géométrie des nombres.* Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette communication est la suite de deux Notes antérieures [1] sur les propriétés arithmo-géométriques des ovales.

(*) Séance du 21 février 1955.

[1] Note 1 (*Comptes rendus*, 240, 1955, p. 483), Note 2 (*Comptes rendus*, 240, 1955, p. 583).

THÉORÈME 1. — *Si un triangle ne renferme d'autres points entiers d'un réseau que son centre de gravité* G, *son contour en porte* 9 *au plus.*

La limite peut être atteinte (cela est en particulier le cas pour le triangle de la figure 1 de la Note 1).

Dans la Note 2 (théorème 9) nous avons montré que si un ovale *non triangulaire,* centré à l'origine, ne renferme d'autres points entiers que G, son contour en porte 8 au plus. Un triangle ne peut échapper au raisonnement en question, que si deux de ses sommets A, B sont des points entiers. Mais alors le troisième sommet C est également entier, puisque $\overrightarrow{GC} = -(\overrightarrow{GA} + \overrightarrow{GB})$. Le point A′, associé à A par l'homothétie [G, —(1/2)], ne peut alors être entier, sans quoi son symétrique par rapport à G serait un point entier intérieur au triangle. Il en est de même de B′ et C′, associés à B et C.

Si aucun des points A_1, A_2 (définis par $\overrightarrow{A'A_1} = \overrightarrow{A'B}/3$, $\overrightarrow{A'A_2} = \overrightarrow{A'C}/3$), B_1, B_2, C_1, C_2 (définition analogue) n'était entier, le raisonnement fait dans la Note 2 (théorème 9) s'appliquerait encore. Supposons donc que A_1, par exemple, soit un point entier. A_2 l'est aussi, car $\overrightarrow{CA_2} = \overrightarrow{A_1B}$, ainsi que B_1, B_2 et C_1, C_2, car $\overrightarrow{AB} = 3\overrightarrow{GA_1}$ et $\overrightarrow{AC} = 3\overrightarrow{GA_2}$. Le contour porte donc 9 points entiers. S'il en portait un de plus, sur AB par exemple, $\overrightarrow{GA_1} = \overrightarrow{AB}/3$ serait multiple d'un vecteur entier : il y aurait sur GA_1 un point entier intérieur au triangle.

THÉORÈME 2. — *Un ovale centré à l'origine* G *et d'aire supérieure à* $4,5n$ *renferme un nombre de points entiers, autres que* G, *supérieur ou égal à* $3n/2$ [2].

Nous savons (Note 1, lemme 3 et Note 2, théorème 7) qu'il existe trois diamètres $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{A'B'}$, $\overrightarrow{A''B''}$, se suivant dans cet ordre au cours d'un demi-tour, tels que les aires s, s', s'' détachées à gauche de $\overrightarrow{AB}$, à droite de $\overrightarrow{A'B'}$, à gauche de $\overrightarrow{A''B''}$ ont chacune au moins n points entiers intérieurs ou situés sur le diamètre limitrophe, sans compter G. Les trois aires n'ont pas de partie commune, mais chacune empiète sur les deux autres. Soit a le nombre de points entiers appartenant à l'empiètement de (s, s''), b celui de (s, s'), c celui de (s', s'') et p, q, r le nombre de points entiers appartenant uniquement à s, s', s'' respectivement. Soit i le nombre de points entiers intérieurs à l'ovale. Alors de $a + p + b \geqq n$, $b + q + c \geqq n$, $c + r + a \geqq n$, on déduit

$$3n \leqq p + q + r + 2(a + b + c) \leqq 2i.$$

THÉORÈME 3. — *Si les cordes maxima d'un ovale dans les directions principales d'un réseau sont supérieures à* 2, *il renferme au moins un point entier* [3].

---

[2] Cette limite inférieure dépasse celle (n) établie dans la Note précédente; cependant elle n'est sans doute jamais atteinte.

[3] Si les cordes maxima a, b sont comprises entre 1 et 2, il suffit que l'aire S de

La limite est atteinte pour tout quadrilatère dont les côtés passent par les sommets du parallélogramme de base du réseau, et dont les diagonales (qui ont les directions principales du réseau) sont égales à 2 : un tel quadrilatère ne renferme aucun point entier.

Nous envisagerons le cas d'un réseau à base carrée; on adaptera facilement le raisonnement à un réseau quelconque.

Soit O un ovale de cordes maxima principales a, b supérieures à 2. Puisque $b > 2$, O déborde une ligne parallèle à a du quadrillage du réseau entre deux points entiers consécutifs A, B, à moins que O ne contienne un point entier au moins de cette ligne. La symétrisation qui a pour axe la médiatrice de AB ne change pas la longueur des cordes parallèles à a (en particulier la corde maximum principale du nouvel ovale O′ sera $PQ = a$) et ne diminue pas la longueur de la corde maximum perpendiculaire $RS \geq b$. On voit facilement que tout cerf-volant, dont l'axe de symétrie est porté par la droite RS et dont les diagonales ont pour longueur 2, renferme deux points entiers, ou en porte 4 sur ses côtés. Il s'ensuit que le cerf-volant PRQS, de diagonales supérieures à 2, renferme deux points entiers consécutifs sur une ligne parallèle à a du quadrillage. La corde correspondante dans O′, ou dans O, est donc supérieure à 1, ce qui démontre l'existence d'un point entier dans O.

Théorème 4. — *Soit* AB *un segment* ($AB \neq 1$), *portant comme seuls points entiers d'un réseau ses extrémités, et* O *un parallélogramme, qui a* A *et* B *pour milieux de deux côtés opposés dans une direction principale du réseau. Une condition nécessaire et suffisante pour que* O *renferme au moins un point entier est que son aire soit supérieure à* 2.

Pour simplifier nous raisonnerons dans le cas d'un réseau à base carrée (l'extension au cas général se fait sans difficulté), dont les directions principales sont horizontale et verticale.

Soient a, b les longueurs des composantes de $\overrightarrow{AB}$ dans ces directions. Ce sont des entiers premiers entre eux, puisque les seuls points entiers du vecteur sont ses extrémités. Soit H l'intersection de l'horizontale par A et de la verticale par B. Les segments découpés sur les lignes horizontales du réseau par BA et BH ont pour longueurs a/b, $2a/b$, $3a/b$, ..., $(b-1)a/b$. Débarrassées de leur partie entière, ces fractions sont, à l'ordre près, $1/b$, $2/b$, $3/b$, ..., $(b-1)/b$. Le point entier de ces segments le plus rapproché de AB correspond à $1/b$. La parallèle à AB par ce point forme avec AB, AH et l'horizontale passant par B un parallélogramme d'aire $(1/b)\,b = 1$, vide de points entiers. La symétrie par

l'ovale soit supérieure à $2(a+b-1)-ab$ pour qu'il renferme un point entier au moins. La limite de S peut être atteinte. Si $a > 1$, $b > 2$ et $(1/a)+(1/b) > 1$, il suffit que $S > ab-(1/2)\,b^2(a-1)$ pour que l'ovale renferme un point entier au moins; la limite de S peut être atteinte.

rapport au milieu de AB le complète à un parallélogramme double également vide.

COROLLAIRE. — *La longueur d d'un segment* AB, *qui ne porte d'autres points entiers d'un réseau à base carrée que ses extrémités, et sa distance d' au plus proche point entier sont liés par* $dd' = 1$.

THÉORIE DES PROBABILITÉS. — *Statistique des fonctions complexes. Application à la Cristallographie.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le cas de fonctions aléatoires complexes se rencontre dans l'étude de phénomènes dépourvus d'un centre de symétrie. On se rend compte de leur importance dans certains domaines de la physique en comparant par exemple le nombre de groupes cristallographiques sans centre de symétrie (138) à celui des groupes centrosymétriques (92). Les notations et définitions utilisées ici sont, sauf mention, celles de deux Notes antérieures ([1]), ([2]) traitant de la statistique de fonctions réelles.

La probabilité $P(A, B)\,dA\,dB$ pour que les parties réelles R et imaginaires I d'une fonction complexe $F(x_1, \ldots, x_n) = R + I$, dépendant de n variables $x_j (j = 1, \ldots, n)$, soient comprises respectivement dans les intervalles (A, A + dA) et (B, B + dB) est telle que

$$(1)\qquad P(A, B) = \int_0^1 \delta(R - A)\,\delta(I - B) \prod_{j=1}^{n} dx_j,$$

δ est la fonction de Dirac. Cet énoncé satisfait aux axiomes de la théorie des probabilités ([1]). La densité de probabilité dans l'espace des $(A, B; x_1, \ldots, x_n)$ sera donc

$$(2)\qquad P(A, B; x_1, \ldots, x_n) = \delta(R - A)\,\delta(I - B).$$

Introduisons les grandeurs réduites (3) où α^2 et β^2 sont les moyennes quadratiques de R et I ([3]). Grâce à un choix convenable de la fonction de Dirac [*cf.* ([2])] et avec les abréviations (4) et (5) on peut représenter (2) par la série (6)

$$(3)\qquad \begin{cases} \mathcal{M} = \mathcal{A} + i\mathcal{B}: & \mathcal{A} = \dfrac{A}{\alpha}; & \mathcal{B} = \dfrac{B}{\beta}; \\ \mathcal{F} = \mathcal{R} + i\mathcal{I}: & \mathcal{R} = \dfrac{R}{\alpha}; & \mathcal{I} = \dfrac{I}{\beta}; \end{cases}$$

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 152.

([2]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 172.

([3]) La moyenne quadratique de $|\mathcal{F}|^2$ est donc $\overline{|\mathcal{F}|^2} = 2$.

(4) $$S = \frac{\partial}{\partial \mathcal{A}} + i\frac{\partial}{\partial \mathcal{B}}; \qquad T = \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} + i\frac{\partial}{\partial \mathcal{I}};$$

(5) $$Q_p = (ST^* + S^*T)^p \exp\left[-\frac{1}{2}(|\mathfrak{M}|^2 + |\mathcal{F}|^2)\right];$$

(6) $$P(A, B; x_1, \ldots, x_n) = (2\pi\alpha\beta)^{-1} \exp\left(\frac{1}{2}|\mathcal{F}|^2\right)\sum_{p=0}^{\infty}\frac{2^{-p}}{p!}Q_p$$
$$= (2\pi\alpha\beta)^{-1} \exp\left(-\frac{1}{2}|\mathfrak{M}|^2\right)\left[1 + \frac{1}{2}(\mathcal{F}\mathfrak{M}^* + \mathcal{F}^*\mathfrak{M}) + \ldots\right];$$

Le premier terme de ce développement a déjà été donné par A. J. C. Wilson ([1]). L'intégration de (6) sur toutes les variables x_j fournit la fonction de répartition P(A, B)(1) des valeurs $M = A + iB$ que la fonction F est susceptible de prendre. On déduit de (6) la fonction de répartition des modules $P(|\mathfrak{M}|)$ suivante :

(7) $$P(|\mathfrak{M}|) = \frac{1}{2}|\mathfrak{M}| \exp\left(-\frac{1}{2}|\mathfrak{M}|^2\right)\left[1 + 2^{-6}(|\mathfrak{M}|^4 - 8|\mathfrak{M}|^2 + 8)(\overline{|\mathcal{F}|^4} - 8) + \ldots\right].$$

La probabilité composée $P(A_1, B_1, \ldots, A_m, B_m)\, dA_1 \ldots dB_m$ pour que les parties réelles R_k et imaginaires I_k de fonctions complexes $F_k = R_k + iI_k$ ($k = 1, \ldots, m$) dépendant chacune de n variables $x_j (j = 1, \ldots, n)$ soient comprises respectivement dans les intervalles $(A_k, A_k + dA_k)$ et $(B_k, B_k + dB_k)$ est telle que

(8) $$P(A_1, B_1, \ldots, A_m, B_m) = \int_0^1 \prod_{k=1}^{m} \delta(R_k - A_k)\, \delta(I_k - B_k) \prod_{j=1}^{m} dx_j,$$

la densité de probabilité correspondante $P(A_1, \ldots, B_m; x_1, \ldots, x_n)$ est donc un produit de formes (6). Grâce à elle on peut résoudre le problème des paramètres x_j les plus probables abordé dans ([2]). La relation (8) peut servir en cristallographie à la recherche des arguments φ_k (phases) des valeurs $M_k = A_k + iB_k$ (facteurs de structure) dont l'expérience ne fournit que le module. En effet (8) est alors une forme trigonométrique en φ_k, définie positive dont les maxima correspondent aux phases φ_k les plus probables. On déduit de (8) la corrélation suivante [*cf.* éq. (9) dans ([1])]. « Si $U(h)$, $U(h')$, $U(h'')$ sont trois facteurs de structure unitaires tels que $\mathbf{h} + \mathbf{h}' + \mathbf{h}'' = 0$ la probabilité P pour que $\cos[\varphi(h) + \varphi(h') + \varphi(h'')] > 0$ est

(9) $$P = \frac{1}{2} + \frac{16}{\pi}\alpha\, U(h)U(h')U(h'').$$

où α se réduit à N (= nombre total d'atomes) dans le cas d'atomes égaux ».

La probabilité élémentaire a été choisie égale à $dx_1 \ldots dx_n$. Ce cas se

([1]) *Acta Crystal.*, 2, 1949, p. 318. On a avec les notations de Wilson $\alpha^2 = \beta^2 = \frac{1}{2}\Sigma$.

présente le plus naturellement en cristallographie où l'on a affaire à des fonctions périodiques dans l'intervalle $0 < x_j < 1$. On peut cependant généraliser tous les énoncés de ([1]), ([2]) et de la présente Note pour des fonctions F_k quelconques en se donnant une probabilité élémentaire de la forme $\psi(x_1, \ldots, x_n)\, dx_1 \ldots dx_n$ et dont la valeur intégrée entre $-\infty$ et ∞ soit l'unité.

Un Mémoire sur les applications à la statistique des facteurs de structure, à la détermination de leurs phases et à l'approche directe des structures atomiques paraîtra ailleurs.

RADIOASTRONOMIE. — *Activité géomagnétique et taches solaires.*

Note (*) de M. **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

L'activité géomagnétique qui suit le passage de certaines taches au méridien central du Soleil est liée plus étroitement à leur activité radioélectrique qu'à leur activité éruptive.

De nombreux auteurs, en particulier H. W. Newton ([1]), C. W. Allen ([2]) ont montré que le passage au méridien central du soleil de taches qui présentent soit des éruptions très brillantes, soit des éruptions très nombreuses, s'accompagnait d'une recrudescence de l'activité géomagnétique.

D'autre part, J. F. Denisse ([3]) a montré qu'un effet analogue se produisait après le passage des taches radioélectriquement actives (taches R) [un effet inverse accompagnant le passage des taches non actives (taches Q)].

Nous nous proposons de préciser le rapport qui existe entre ces deux effets.

1. *Étude des taches qui sont le siège d'éruptions chromosphériques particulièrement brillantes.* — Les observations radioélectriques continues ont commencé en janvier 1947. Dans le *Quarterly Bulletin of Solar Activity*, nous avons relevé, depuis cette date, 87 éruptions dont l'intensité optique est notée 3 ou 3^+ par au moins un observatoire. Ces éruptions ont été observées sur 36 taches de type R et sur 27 taches de type Q. Nous avons appliqué la méthode des époques superposées ([4]) à la somme des huit caractères K_p qui caractérisent l'activité géomagnétique planétaire en prenant

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Monthly Notices R. A. S.*, **88**, 1928, p. 567; **103**, 1943, p. 244; **104**, 1944, p. 4 et particulièrement, *Monthly Notices Géophys. sup.*, **5**, 1948, p. 321.

([2]) *Monthly Notices*, **104**, 1949, p. 13.

([3]) *Ann. Géophys.*, **8**, 1952, p. 55.

([4]) C. Chree et J. M. Stagg, *Trans. Roy. Soc.*, **227**, 1928, p. 21.

pour jour 0 le jour du passage au méridien central solaire de chacune des taches.

Nous voyons (*fig.* 1) que la courbe correspondant aux 36 taches R montre une augmentation très significative de l'activité géomagnétique durant les jours qui suivent le passage de la tache au méridien central.

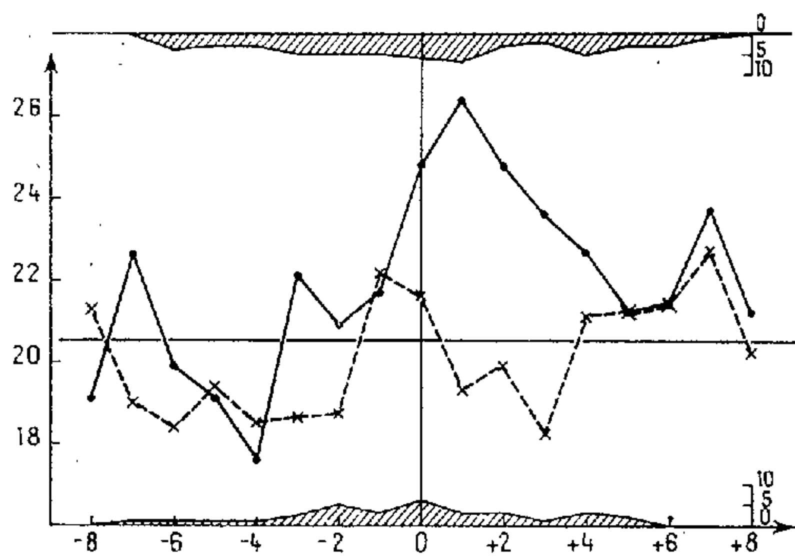


Fig. 1.

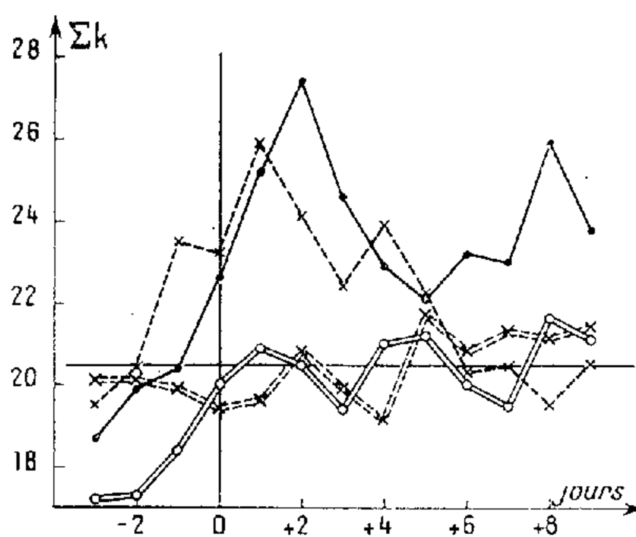


Fig. 2.

Fig. 1. — Activité géomagnétique moyenne durant le passage de —·——·—, 36 taches R et —×——×, 27 taches Q. Dans la partie inférieure de la figure, distribution des éruptions 3 et 3+ durant le passage des taches Q sur le disque solaire; dans la partie supérieure la même distribution pour les taches R.

Fig. 2. — Activité géomagnétique moyenne durant le passage de —·—·—, 29 taches R éruptives; =o=o=, 54 taches Q éruptives; —×——×—, 40 taches R non éruptives; =×==×=, 83 taches Q non éruptives.

Par contre on voit que le passage des 27 taches Q n'est suivi en moyenne d'aucune activité. Les distributions des éruptions d'intensité 3 et 3+ pendant le passage des taches sur le disque ont été notées, pour les 55 éruptions des taches R sur le bord supérieur de la figure 1, et pour les 32 éruptions des taches Q sur le bord inférieur de cette figure; elles sont tout à fait analogues.

En les examinant avec soin on remarque même que si l'on avait cherché à qualifier optiquement l'activité des taches par le nombre des éruptions chromosphériques les plus importantes qui leur sont associées pendant, par exemple, les cinq jours qui entourent leur passage au méridien central du soleil, on aurait la surprise de constater que les passages des 27 taches Q, bien que celles-ci présentent 20 éruptions sur la partie centrale du soleil, sont plutôt associés à une diminution de l'activité géomagnétique, alors que ce sont seulement ceux des 36 taches R, sur lesquelles on a observé 26 éruptions (c'est-à-dire la même proportion) sur la partie centrale du soleil, qui sont associés à l'augmentation de l'activité géomagnétique.

2. *Étude des taches qui sont le siège d'éruptions chromosphériques particulièrement fréquentes.* — Pour définir ces taches nous avons appliqué à la partie du cycle solaire que nous utilisons des méthodes statistiques du

même type que celles appliquées par R. G. Giovanelli ([5]) à un cycle antérieur. Nous avons retenu 83 taches que nous qualifions de particulièrement éruptives parce que chacune d'entre elles a présenté par unité d'aire une fréquence d'éruptions au moins deux fois plus forte que celle observée en moyenne pour toutes les taches formées sur le soleil pendant la même époque. Au contraire nous considérons 123 autres taches comme peu éruptives parce que l'on y a observé une fréquence d'éruptions égale au plus pour chacune d'elles à la moitié de la fréquence moyenne observée pour toutes les taches. La seule observation optique nous inciterait à les qualifier respectivement d'actives et de non actives. Cependant si nous appliquons comme précédemment la méthode des époques superposées ([4]) successivement aux 54 taches Q et 29 taches R qui constituent le groupe des taches éruptives et aux 83 taches Q et 40 taches R qui sont particulièrement peu éruptives, nous obtenons la figure 2. Nous voyons que le passage des 54 taches Q très éruptives, c'est-à-dire optiquement actives, n'entraîne pas plus de variation significative de l'activité géomagnétique que celui des 83 taches Q non éruptives. Inversement celui des 40 taches R non éruptives, c'est-à-dire optiquement non actives, entraîne une augmentation de l'activité géomagnétique aussi significative que celle observée avec le passage des 29 taches éruptives.

En conclusion, malgré le nombre encore trop restreint des taches que nous avons pu utiliser, notre étude confirme tout d'abord qu'il existe une liaison entre le passage de certaines taches au méridien central du soleil et une recrudescence de l'activité géomagnétique. Elle permet aussi de préciser que le phénomène physique qui réalise cette liaison est rattaché plus étroitement au caractère radioélectrique des taches qu'à leur caractère éruptif.

RADIOASTRONOMIE. — *Nouveau réseau pour l'observation radioastronomique de la brillance sur le Soleil à* 9 350 Mc/s. Note de M. **Jacques Arsac**, présentée par M. André Danjon.

Réalisation d'un réseau transmettant, avec leur véritable amplitude, les six premiers harmoniques de Fourier de la répartition de brillance observée. Son utilisation pour l'étude du Soleil.

Un nouveau dispositif destiné à l'étude de la répartition de brillance radioélectrique sur la surface du disque solaire, à la fréquence de 9 350 Mc/s vient d'être expérimenté à Marcoussis (S.-et-O.).

Considérons un réseau de N antennes disposées suivant une droite orientée

([5]) *Astrophys. J.*, **89**, 1939, p. 555.

Est-Ouest, toutes équidistantes d'une même longueur a. L'ensemble n'est directif que dans le plan Δ passant par la ligne d'antennes, par le centre du Soleil à son passage au méridien, et perpendiculaire au plan méridien. On étudie, non la brillance en chaque point du disque mais seulement la valeur de cette brillance intégrée perpendiculairement à Δ. Soit $f(\theta)$ cette fonction. Nous désignerons par $g(\theta)$ le « facteur de réseau » (¹) $g(\theta)=\sum_{-N}^{+N} a_p e^{pi\frac{2\pi a\theta}{\lambda}}$; les coefficients a_p sont fonction des gains des antennes du réseau. Dans le cas du Soleil la fonction $f(\theta)$, nulle en dehors d'un intervalle $-\beta$, $+\beta$ (β est pris égal à $\lambda/2a$ et supérieur au diamètre apparent du disque) peut être représentée dans cet intervalle par une série trigonométrique : $f(\theta)=\sum_{-\infty}^{+\infty}\alpha_p e^{pi\frac{\pi\theta}{\beta}}$. La puissance reçue par un tel dispositif est fonction de l'angle θ des directions du centre du disque et de l'axe du réseau :

$$P(\theta)=\sum_{-N}^{+N} a_p\alpha_p e^{pi\frac{\pi\theta}{\beta}}$$

Le réseau uniforme, (toutes les antennes ont même gain) a été utilisé par Christiansen (²). Dans ce cas $a_p=N+1-p$. $P(\theta)$ ne comprend que les N premiers harmoniques de $f(\theta)$, les harmoniques de rang élevé étant transmis avec une amplitude plus petite que ceux de rang faible. Ceci est peu favorable à la reproduction des variations rapides de $f(\theta)$.

Pour calculer notre réseau, nous avons cherché à réaliser la meilleure approximation quadratique moyenne de $f(\theta)$ par $P(\theta)$. On sait que ce résultat est atteint si tous les a_p sont égaux (³). On ne peut l'obtenir qu'en annulant certains des gains des antennes du réseau.

Le dispositif utilisé est le suivant : quatre antennes identiques alignées sur une droite Est-Ouest, sont connectées à un même récepteur par des longueurs de ligne égales. Elles ont pour abscisses sur cette droite o, a, $4a$, $6a$. Le facteur de réseau de l'ensemble est :

$$g(\theta)=4+2\cos\frac{2\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{4\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{6\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{8\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{10\pi a\theta}{\lambda}+2\cos\frac{12\pi a\theta}{\lambda}.$$

Il présente de forts lobes secondaires (le premier est à 25 % du lobe central).

Le système que nous utilisons fournit donc les mêmes harmoniques de $f(\theta)$

(¹) SILVER, *Microwave Antenna Theory and Design*, p. 258.

(²) CHRISTIANSEN, *Austr. J. of Physics*, 6, 1953, p. 262.

(³) HARDY et ROGOSINSKY, *Fourier Series*.

qu'un réseau uniforme à sept antennes, *mais il les fournit tous avec leur véritable amplitude*, alors que dans le réseau uniforme, le dernier harmonique a son amplitude réduite au 1/6 de sa valeur. D'un point de vue mathématique, on peut dire que le réseau uniforme fournit la somme de Fejer d'ordre 6 de $f(\theta)$ (³)

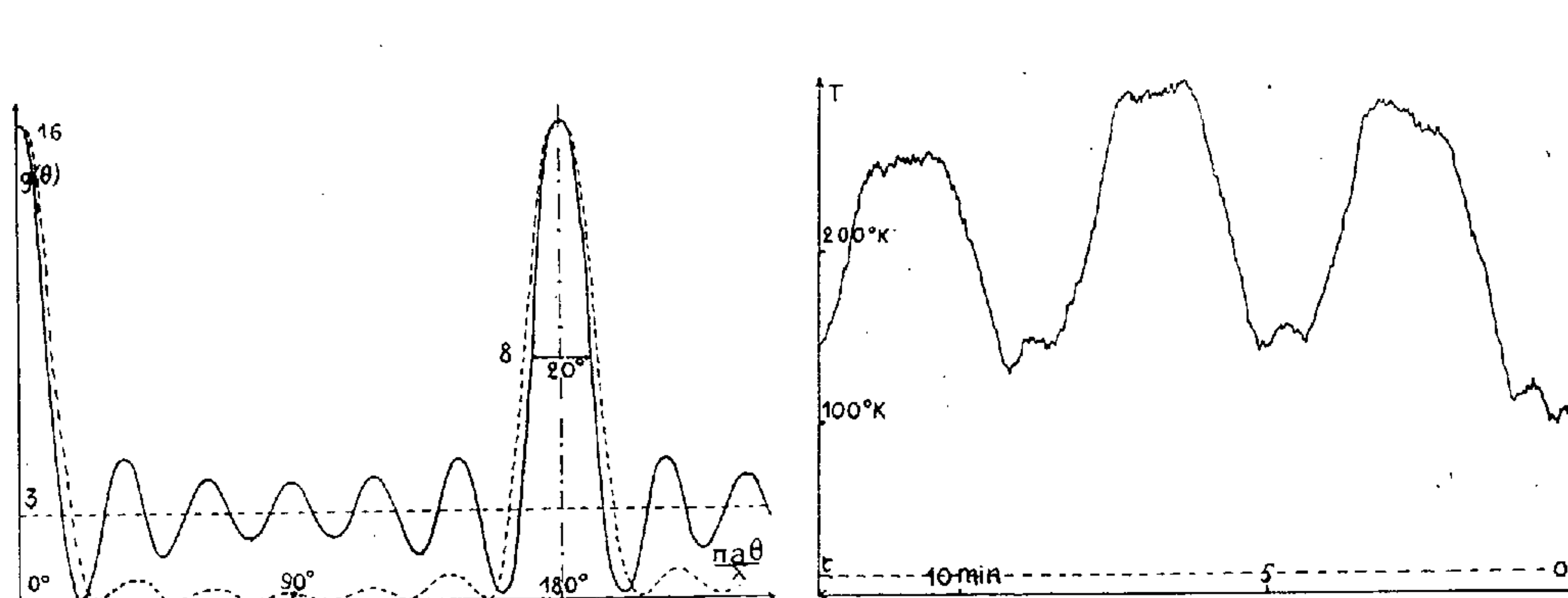


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 — Trait interrompu : réseau uniforme.

Fig. 2. — En pointillé : niveau de référence : ciel (10° K).

alors que notre réseau en fournit la somme de Fourier. Il en résulte pour notre réseau un phénomène de Gibbs plus important (lobes secondaires plus importants) mais une reproduction plus précise de $f(\theta)$. Le lobe central ainsi obtenu est de 20 % plus étroit que celui fourni par le réseau uniforme.

Dans le dispositif utilisé $a = 58\lambda$. La longueur totale du réseau est 348λ (11,20 m). La largeur du lobe à demi-puissance est 6′. Le miroir continu fournissant la même largeur de lobe à demi-puissance aurait 15 m de long. Les antennes utilisées sont des miroirs paraboliques de 1,10 m de diamètre. Nous donnons en figure 2 l'enregistrement du passage du Soleil devant un tel réseau.

Notons qu'il n'est pas sûr que l'on ait toujours intérêt en radioastronomie à réduire les lobes secondaires d'un aérien (⁴), (⁵) si l'on désire que l'enregistrement reproduise le mieux possible, au sens des moindres carrés, la répartition de brillance étudiée.

Le système décrit est le seul permettant d'obtenir, avec des antennes toutes identiques, les N premiers harmoniques de f, sans omission ni répétition. On peut montrer qu'il existe des dispositifs, comprenant un plus grand nombre d'antennes, toutes identiques entre elles, reproduisant un plus grand nombre

(⁴) *Schelkunoff B. S. T. J.*, 22, 1943, p. 80.
(⁵) Dolph, *P. I. R. E.*, 34, 1946, p. 335.

d'harmoniques de f, certains d'entre eux étant répétés deux ou trois fois. L'erreur quadratique moyenne n'est pas rendue minimum, mais elle est en général comparable à celle que fournirait un réseau de Dolph ([5]) d'une réalisation plus délicate.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les équations du champ généralisé d'Einstein-Schrödinger.* Note de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère les équations du champ qui résultent du principe variationnel le plus simple. Si l'on considère g_{ik} comme le champ généralisé, les équations auxquelles satisfait ce champ sont les conditions de compatibilité des équations déterminant Γ^i_{km} et ont un caractère d'invariance, essentiel, que ne possèdent pas les équations d'Euler. Si l'on considère g_{ik}, Γ_i comme le champ généralisé, le formalisme est presque classique.

Considérons un Univers affine et métrique dont la métrique est donnée par un tenseur du second rang et les équations du champ qui résultent du principe variationnel $\delta \int \mathfrak{g}^{rs} R_{rs}\, d\tau = 0$, Γ^i_{km} et g_{ik} variant indépendamment l'un de l'autre sous les conditions aux limites habituelles ([1]). Nous appellerons « équations (Γ) » les équations obtenues en faisant varier Γ^i_{km}, « équations (g) » celles obtenues en faisant varier g_{ik}, « équations géométriques » les équations qui déterminent la connexion affine en fonction du champ gravifique généralisé et « équations physiques » celles auxquelles satisfait ce champ, compte tenu des équations géométriques. Les équations physiques ne contiennent que le champ gravifique généralisé et ses dérivées.

1. Considérons g_{ik} comme le champ gravifique généralisé ([1]). Dans le cas particulier d'un Univers à connexion affine et tenseur métrique symétriques, les équations géométriques sont les équations (Γ) et les équations physiques les équations (g); les équations géométriques indiquent que l'Univers est riemannien. Dans le cas général, non seulement les équations (Γ) mais aussi les équations (g) sont des équations géométriques. Les équations (Γ) déterminent la connexion affine en fonction du tenseur métrique, de ses dérivées premières et du vecteur de torsion. Les équations (g) donnent le rotationnel du vecteur de torsion en fonction du tenseur métrique, de ses dérivées premières et secondes. La connexion affine seule étant considérée comme fonction inconnue, ni les équations (Γ), ni les équations (g) ne sont nécessairement compatibles. Les équations auxquelles doit satisfaire le tenseur métrique afin

([1]) A. Einstein et B. Kaufman, *Sur l'état actuel de la théorie générale de la gravitation.* Dans *Louis de Broglie, Physicien et Penseur*, Albin Michel, Paris, 1953. Nous utilisons les notations de ce Mémoire. De plus, conformément à l'usage $\tilde{\mathfrak{g}}^{ik} \equiv \mathfrak{g}^{ki}$, $\tilde{\Gamma}^i_{km} \equiv \Gamma^i_{mk}$ et $\tilde{R}_{ik}(\Gamma^\alpha_{\beta\gamma}) \equiv R_{ik}(\tilde{\Gamma}^\alpha_{\beta\gamma})$.

qu'elles le soient, forment le système des équations physiques. Ces équations ont un caractère d'invariance que ne possèdent pas les équations géométriques, c'est-à-dire les équations d'Euler. En particulier, les principes variationnels correspondant aux pseudoscalaires $\mathfrak{g}^{rs}R_{sr}$, $\mathfrak{g}^{rs}\tilde{R}_{rs}$, $\mathfrak{g}^{rs}\tilde{R}_{sr}$ — généralisations aussi immédiates que $\mathfrak{g}^{rs}R_{rs}$ de la densité de courbure de l'Univers à connexion affine et tenseur métrique symétriques — donnent les mêmes équations physiques, mais non pas les mêmes équations géométriques.

Si l'on considère comme les inconnues les composantes de la connexion affine, le système

$$(\Gamma) \qquad \frac{\partial}{\partial \Gamma^i_{km}}(\mathfrak{g}^{rs}R_{rs}) \equiv -\mathfrak{g}^{\underset{+-}{km}}{}_{;i} + \mathfrak{g}^{km}\Gamma_i + \delta^m_i(\mathfrak{g}^{rs}\Gamma^k_{rs} + \mathfrak{g}^{kr}{}_{,r}) = 0,$$

∂ désignant la dérivation hamiltonienne, n'est manifestement pas compatible quel que soit le tenseur métrique puisque, en contractant les indices i et k, on obtient $\mathfrak{g}^{\underset{\vee}{mr}}{}_{,r} = 0$. On sait qu'à condition d'exclure certaines métriques très particulières, cette condition de compatibilité nécessaire (C_Γ) est suffisante et que, si elle est satisfaite, la solution générale de (Γ) peut s'écrire

$$\Gamma^i_{km} = \underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^i_{km} - \frac{2}{3}\delta^i_k\Gamma_m,$$

$\underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^i_{km}$ étant la solution (unique) du système $\Gamma_i = 0$, $\mathfrak{g}^{\underset{+-}{km}}{}_{;i} = 0$ [2], [3]. L'accent circonflexe désigne une fonction du tenseur métrique et de ses dérivées; de même dans ce qui suit. En remplaçant la connexion affine par cette solution générale de (Γ) et en posant $\mathbf{F}\left(\underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^i_{km}\right) = \underset{0}{\hat{\mathbf{F}}}$, le système (g) s'écrit

$$(g) \qquad \frac{\partial}{\partial \mathfrak{g}^{ik}}(\mathfrak{g}^{rs}R_{rs}) \equiv R_{ik} = \underset{0}{\hat{R}}_{ik} + \frac{2}{3}(\Gamma_{i,k} - \Gamma_{k,i}) = 0.$$

Si l'on considère comme la fonction inconnue le vecteur de torsion Γ_i, les conditions (C_g) auxquelles doit satisfaire le tenseur métrique afin que le système (g) soit compatible sont évidentes : $\underset{0\,-}{\hat{R}}_{ik} = 0$, $\operatorname{Cycl} \underset{0\,\vee}{\hat{R}}_{ik,m} = 0$, Cycl désignant la somme des permutations circulaires.

Comme les équations physiques ne contiennent que le tenseur métrique et ses dérivées, elles sont invariantes par rapport aux λ-transformations [4] ainsi que par rapport à la transposition de Γ^i_{km}. Elles sont aussi invariantes par rapport à la transposition de $\mathfrak{g}^{ik}$. Pour (C_Γ) c'est évident. Montrons-le pour (C_g). En effet, la transposition de $\mathfrak{g}^{ik}$ transforme $\mathfrak{g}^{\underset{+-}{ik}}{}_{;m}$ en $\mathfrak{g}^{\underset{-+}{ki}}{}_{;m}$. On a donc

---

(2) E. Schrödinger, *Proc. R. Irish Acad.*, **51**, 1947, p. 163.

(3) M. A. Tonnelat, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 81; **16**, 1955, p. 21.

(4) J. Winogradzki, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1359.

$\underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^{i}_{km}(\tilde{\mathfrak{g}}^{\alpha\beta}) = \underset{0}{\hat{\tilde{\Gamma}}}{}^{i}_{km}(\mathfrak{g}^{\alpha\beta})$. Or

$$(\Sigma) \qquad \begin{cases} \tilde{R}_{\underset{-}{ik}} = R_{\underset{-}{ik}} + (\Gamma_{i,k} + \Gamma_{k,i}) - 2\Gamma^{r}_{\underset{-}{ik}}\Gamma_{r}, \\ \tilde{R}_{\underset{\vee}{ik}} = -R_{\underset{\vee}{ik}} - (\Gamma^{r}_{\underset{-}{ir},k} - \Gamma^{r}_{\underset{-}{kr},i}) + 2\Gamma^{r}_{\underset{\vee}{ik}}\Gamma_{r}. \end{cases}$$

D'où, comme $\underset{0}{\hat{\Gamma}}_i = 0$ et $\underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^{r}_{\underset{-}{ir},k} - \underset{0}{\hat{\Gamma}}{}^{r}_{\underset{-}{kr},i} = 0$ (2), $\underset{0}{\hat{\tilde{R}}}_{\underset{-}{ik}} = \underset{0}{\hat{R}}_{\underset{-}{ik}}$ et $\underset{0}{\hat{\tilde{R}}}_{\underset{\vee}{ik}} = -\underset{0}{\hat{R}}_{\underset{\vee}{ik}}$.

Remarque. — Désignons par $\underset{0}{\Gamma}{}^{i}_{km}$ (sans accent circonflexe) une connexion affine dont le vecteur de torsion est nul. Posons $\mathbf{F}(\underset{0}{\Gamma}{}^{i}_{km}) = \underset{0}{\mathbf{F}}$. Il résulte de (Σ) que $\underset{0}{\tilde{R}}_{\underset{-}{ik}} = \underset{0}{R}_{\underset{-}{ik}}$ et $\underset{0}{\tilde{R}}_{\underset{\vee}{ik}} = -\underset{0}{R}_{\underset{\vee}{ik}} - \left(\underset{0}{\Gamma}{}^{r}_{ir,k} - \underset{0}{\Gamma}{}^{r}_{kr,i}\right)$, d'où $\mathrm{Cycl}\,\underset{0}{\tilde{R}}_{\underset{\vee}{ik},m} = -\mathrm{Cycl}\,\underset{0}{R}_{\underset{\vee}{ik},m}$.

L'ensemble des équations géométriques n'est invariant par rapport à aucune des transformations considérées.

2. Considérons comme le champ généralisé l'ensemble g_{ik}, Γ_i (5). Comme dans le cas d'un Univers à connexion affine et tenseur métrique symétriques, les équations (Γ) forment le système des équations géométriques et les équations physiques sont les équations d'Euler obtenues en faisant varier les grandeurs qui représentent le champ généralisé. En effet, les équations physiques sont maintenant les équations (g) et (C_Γ); on obtient (C_Γ) en faisant varier le vecteur de torsion (2). Le système des équations géométriques et le système des équations physiques possèdent chacun son caractère d'invariance propre. Les équations géométriques sont invariantes par rapport aux λ-transformations; elles ne sont pas invariantes par rapport aux transpositions. Les équations physiques sont invariantes par rapport à la transposition simultanée de Γ^{i}_{km} et de $\mathfrak{g}^{ik}$; l'ensemble des équations physiques n'est pas invariant par rapport à la transposition de Γ^{i}_{km} seul ou de $\mathfrak{g}^{ik}$ seul, ni par rapport aux λ-transformations. Le champ lui-même n'est plus λ-invariant.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul du coefficient de compressibilité adiabatique d'un mélange gazeux.* Note de M. **Michel Hénon**, présentée par M. André Danjon.

On calcule le coefficient de compressibilité adiabatique dans certaines conditions, en vue de l'application à l'étude des étoiles pulsantes.

On se propose de calculer le coefficient de compressibilité adiabatique γ_1 pour un mélange gazeux dans les conditions suivantes :

1° On tient compte de la pression de radiation.

2° On tient compte de l'ionisation; on suppose cependant que seule l'ionisation de l'hydrogène varie au cours de la transformation adiabatique, les autres

(5) A. Lichnerowicz, *J. Rat. Mech. Anal.*, 3, 1954, p. 487.

éléments étant totalement ionisés. Ces conditions correspondent à l'utilisation du coefficient γ_1 dans le calcul des pulsations d'étoiles [1].

La pression totale est

$$P = p_r + p_g = \frac{1}{3}aT^4 + \frac{NkT}{V};$$

N est le nombre total de particules (atomes + électrons). On pose

(1) $$\beta = \frac{p_g}{P}, \qquad 1 - \beta = \frac{p_r}{P}.$$

L'énergie interne d'une masse donnée du mélange est

$$U = aT^4 v + \frac{3}{2}NkT + N_H \chi_H x,$$

ou N_H est le nombre d'atomes d'hydrogène, χ_H le potentiel d'ionisation et x le degré d'ionisation de l'hydrogène. En utilisant (1), cette relation devient

(2) $$U = PV\left(3 - \frac{3}{2}\beta\right) + N_H \chi_H x.$$

La transformation adiabatique satisfait la relation

$$dU + P\,dV = 0$$

ou encore, en utilisant (1) :

(3) $$\frac{dP}{P}\left(3 - \frac{3}{2}\beta\right) + \frac{dV}{V}\left(4 - \frac{3}{2}\beta\right) - \frac{3}{2}d\beta + \beta\frac{N_H}{N}\frac{\chi_H}{kT}dx = 0.$$

En dérivant (1), on obtient deux nouvelles relations

(4) $$\frac{d\beta}{\beta} = \frac{dN}{N} + \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} - \frac{dV}{V},$$

(5) $$-\frac{d\beta}{1-\beta} = 4\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}.$$

D'autre part, le degré d'ionisation x est donné par la formule de Saha, que l'on dérive :

(6) $$\frac{dx}{x(1-x)} = -\frac{dN_e}{N_e} + \frac{dV}{V} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi_H}{kT}\right)\frac{dT}{T},$$

où N_e est le nombre d'électrons. L'ionisation de l'hydrogène étant seule à varier, on a

(7) $$dN = dN_e = N_H\,dx.$$

Enfin γ_1 est défini par

(8) $$\frac{dP}{P} = -\gamma_1\frac{dV}{V}.$$

---

[1] S. Rosseland, *The pulsation theory of variable stars*, p. 17 à 20.

L'élimination de $d\rho/\rho$, $d\mathrm{T}/\mathrm{T}$, $d\mathrm{V}/\mathrm{V}$, $d\beta$, dx, $d\mathrm{N}$, $d\mathrm{N}_e$ entre les équations (3) à (8) conduit aisément à la formule cherchée

$$\gamma_1 = \beta + \frac{\left[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_\mathrm{H}x(1-x)} + \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_e}\right](4-3\beta)^2 + 2\beta(4-3\beta)\frac{\chi_\mathrm{H}}{k\mathrm{T}} + \frac{3}{2}\beta^2}{\left[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_\mathrm{H}x(1-x)} + \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_e}\right]\left(12 - \frac{21}{2}\beta\right) + \beta\left(\frac{3}{2} + \frac{\chi_\mathrm{H}}{k\mathrm{T}}\right)^2}.$$

On peut remarquer que la suppression de l'une ou l'autre des conditions 1° et 2° énoncées au début de ce texte conduisent à des simplifications de la formule :

1° Si l'on néglige la pression de radiation : $\beta = 1$, et la formule devient

$$\gamma_1 = 1 + \frac{\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_\mathrm{H}x(1-x)} + \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_e} + 2\frac{\chi_\mathrm{H}}{k\mathrm{T}} + \frac{3}{2}}{\frac{3}{2}\left[\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_\mathrm{H}x(1-x)} + \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}_e}\right] + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi_\mathrm{H}}{k\mathrm{T}}\right)^2}.$$

C'est un résultat déjà publié, notamment par E. Schatzman ([2]) (avec des notations un peu différentes).

2° Si l'on néglige la variation de l'ionisation de l'hydrogène, c'est-à-dire si on prend $x = 0$ ou $x = 1$, la formule se réduit à celle que donne S. Rosseland ([3]).

3° Si l'on lève simultanément les conditions 1° et 2° on obtient, comme il est naturel, la valeur $\gamma_1 = 5/3$ de gaz parfaits.

THERMODIFFUSION. — *Sur une méthode optique d'étude de l'effet Soret dans les solutions ioniques.* Note (*) de M. **Jacques Chanu** et Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Eugène Darmois.

Un montage optique utilisant le principe des franges d'Young a été mis au point pour étudier la thermodiffusion dans les solutions d'électrolytes ; les résultats obtenus pour des solutions de ClNa et ClK dans plusieurs séries de mesures concordent entre eux d'une façon satisfaisante.

Une étude systématique de l'effet Soret présente une particulière importance dans le comportement hydrothermodynamique des solutions aqueuses d'électrolytes ([1]).

Cette étude peut être envisagée de deux manières principales :

— soit en laissant le phénomène se manifester à « l'état pur » ([2]) en bloquant toute action perturbatrice due à la convection ;

— soit au contraire en utilisant la convection pour augmenter l'effet (appareil de Clusius-Dickel) ([2]) et ([3]).

([2]) *Acad. Roy. Belgique, Bull. Cl. Sc*, 5e série, 39, 1953.
([3]) *Loc. cit.*, p. 77.

(*) Séance du 21 février 1955.
([1]) J. Chanu, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 390.
([2]) S. R. de Groot, *Thèse*, Amsterdam (1945).
([3]) I. Prigogine, L. de Brouckère et R. Amand, *Physica*, 16, 1950, p. 851.

C'est la première que nous avons envisagée ici en utilisant en premier lieu une méthode de détection optique déjà employée par Tanner (⁴) et Thomaes (⁵) dont le principe consiste à suivre la variation de l'indice de réfraction dû au gradient de concentration dans la solution, ce dernier résultant d'un gradient thermique.

La cellule employée est constituée par un cadre de verre de 100 mm de côté serré entre deux plans de laiton protégés par un vernis contre l'action corrosive

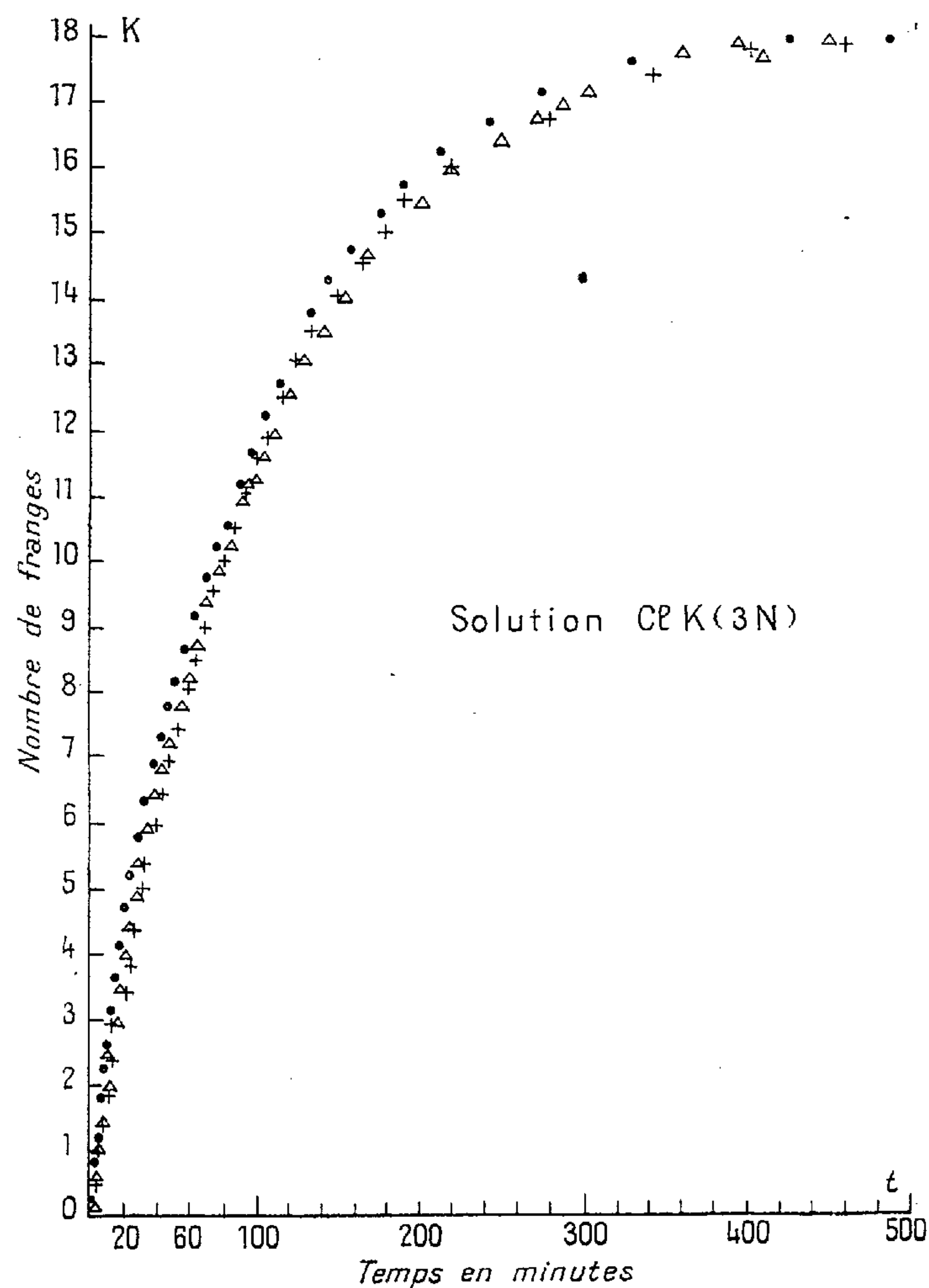


Fig. 1.

du milieu expérimenté et maintenus horizontaux. La hauteur de la cuve (10,8 mm) a été choisie de manière à ramener la constante de temps du phénomène à une

(⁴) *Trans. Fas. Soc.*, 23, 1927, p. 75; *Trans. Fas. Soc.*, 49, 1953, p. 611.
(⁵) *Physica*, 17, 1951, p. 885.

valeur acceptable pour les mesures. Les plans de laiton peuvent être amenés à des températures déterminées par des circulations d'eau de façon à instituer au sein de la solution un gradient thermique vertical ascendant. Dans ces conditions par gravité ($\partial\rho/\partial\tau < 0$) les courants de convection s'évanouissent rapidement. L'eau chaude est fournie par un thermostat et l'eau froide est celle d'un réservoir de grand volant thermique injectée par une pompe; les températures stables à quelques centièmes de degré près, sont contrôlées par des thermomètres au 1/100e de degré. Éventuellement une correction est faite pour tenir compte de la variation d'indice causée par la faible variation de température.

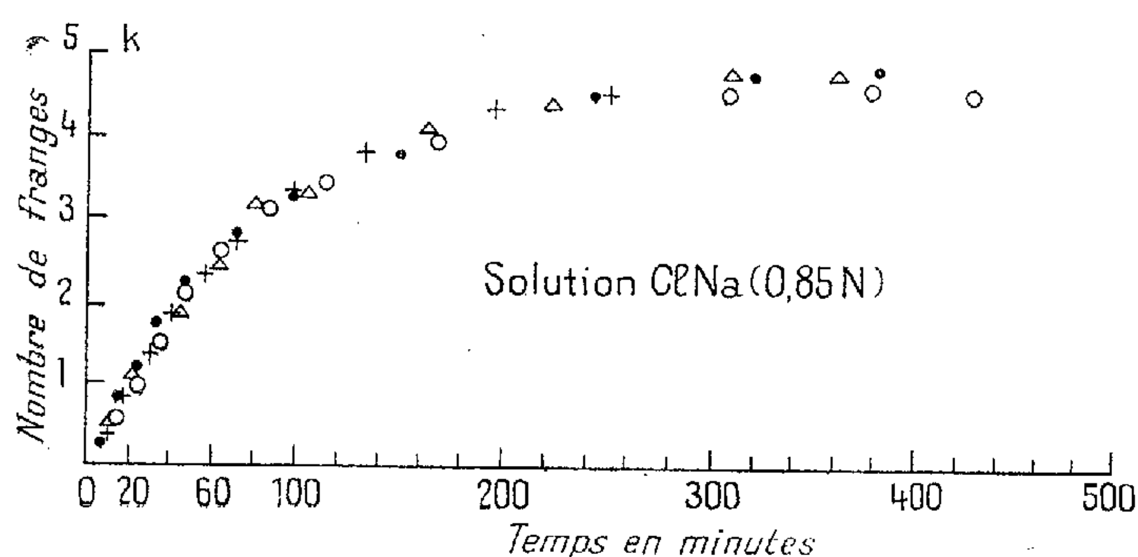


Fig. 2.

Le montage optique est celui des fentes d'Young. Un collimateur éclairé par la raie verte d'une lampe à mercure envoie sur la cellule un faisceau parallèle. Deux fentes horizontales distantes de 4 mm sont placées devant la cellule parallèlement aux plans de chauffage. Après la cuve une lentille focalise le faisceau et dans le plan conjugué de la fente d'entrée on observe avec un microscope à faible grossissement un système de franges dû à l'interférence des 2 pinceaux de lumière ayant traversé la cuve à des hauteurs différentes.

Le gradient de température établi et maintenu constant dans la cellule, pour un corps pur (eau par exemple) le système de franges prend rapidement une position d'équilibre; au contraire pour une solution présentant un effet Soret, au bout d'un temps t après l'établissement de l'équilibre thermique, il existe entre les hauteurs de la cellule où traversent les 2 pinceaux une différence de concentration δc à laquelle correspond une différence d'indice $\delta n = \delta c(\partial n/\partial c)$ et on observe devant le réticule du microscope un déplacement de $k = l\delta n/\lambda$ franges où l est la longueur du trajet optique dans la cuve et λ la longueur d'onde de la lumière employée.

A titre d'exemple nous donnons nos résultats sous la forme k fonction de t pour une solution de ClNa (0,85 N) et pour une solution de ClK (3 N) avec une différence de température entre les plaques de 12°C. Les différents points qui se rapportent à trois ou quatre séries de mesures présentent entre eux un accord satisfaisant (*fig.* 1 et 2).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Absorption, réflexion et transmission partielles simultanées d'une onde plane uniforme par une couche mince métallique.* Note de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Louis de Broglie.

Unités employées : système mixte UES - UEM (avec $c = 3.10^{10}$.)

En coordonnées cartésiennes rectangulaires $Oxyz$, considérons une onde électromagnétique plane uniforme se propageant dans le vide, son plan restant parallèle au plan yOz (avec vecteur-champ magnétique H parallèle à l'axe $y'y$ et vecteur-champ électrique E parallèle à l'axe $z'z$)

Supposons en outre que le plan yOz soit recouvert par une couche mince métallique d'épaisseur e (par définition

$$e \leqq \frac{c}{\sqrt{2\pi\gamma\mu\omega}},$$

quantité classique appelée « effet de peau ») et que l'onde précédemment définie, se propageant dans le sens positif de $x'x$, joue le rôle d'onde incidente.

La couche mince absorbe alors une partie de l'énergie apportée par l'onde incidente et donne naissance à une onde réfléchie et à une onde transmise.

L'onde incidente étant définie par

$$\begin{cases} E = \quad A\cos\omega\left(t - \frac{x}{c}\right), \\ H = -A\cos\omega\left(t - \frac{x}{c}\right), \end{cases}$$

l'onde réfléchie sera donnée par

$$E = H = B\cos\omega\left(t + \frac{x}{c}\right)$$

et l'onde transmise par

$$E = -H = C\cos\omega\left(t - \frac{x}{c}\right).$$

Les conditions aux limites permettent de calculer B et C en fonction de A. On trouve

$$B = -\frac{uA}{u+2} \qquad \text{et} \qquad C = \frac{2A}{u+2}$$

avec $u = 4\pi\gamma e/c$, γ étant la conductibilité du métal constituant la couche mince.

Détermination des énergies absorbée, réfléchie et transmise à partir de l'énergie incidente.

On sait que l'énergie portée par unité d'aire sur une onde plane uniforme est proportionnelle au carré de l'amplitude commune à E et H. L'équation « énergie incidente = énergie réfléchie + énergie transmise + énergie absorbée » peut donc se traduire par

$$A^2 = B^2 + C^2 + Q,$$

l'énergie absorbée étant proportionnelle à Q.

Le calcul donne :

$$Q = A^2 \frac{4u}{(u+2)^2}.$$

D'où le bilan énergétique :

$$\begin{aligned}
\text{énergies incidente :}\quad & A^2; \\
\text{réfléchie :}\quad & B^2 = A^2 \frac{u^2}{(u+2)^2}; \\
\text{transmise :}\quad & C^2 = A^2 \frac{4}{(u+2)^2}; \\
\text{absorbée :}\quad & Q = A^2 \frac{4u}{(u+2)^2}.
\end{aligned}$$

Si l'on fait croître l'épaisseur e à partir de zéro :

1° l'énergie réfléchie croît,

2° l'énergie transmise décroît,

3° l'énergie absorbée croît, *passe par un maximum* puis décroît.

Ce maximum est particulièrement remarquable : il est obtenu pour $u = 2$, c'est-à-dire si

$$\boxed{e = \frac{c}{2\pi\gamma}}$$

L'énergie absorbée est alors égale à la moitié de l'énergie incidente (soit une absorption très supérieure à celle qu'on obtiendrait en utilisant le même métal bon conducteur à l'état massique et non en couche mince); l'énergie réfléchie et l'énergie transmise valent alors chacune le quart de l'énergie incidente.

La présente Note complète les résultats que j'ai précédemment signalés relativement à la détermination des épaisseurs pour lesquelles les couches minces possèdent des propriétés remarquables, tant en ce qui concerne l'absorption de l'énergie (¹) que son rayonnement (²).

(¹) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1607.

(²) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 170.

OPTIQUE. — *Sur l'absorption du rayonnement ultraviolet par l'eau distillée.* Note de M[lle] **Jacqueline Lenoble** et M. **Bernard Saint-Guilly**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le coefficient d'absorption de l'eau distillée a été mesuré entre 4 000 et 2 200 Å par spectrophotométrie photographique, avec des tubes d'eau de 4 et 1 m de longueur.

L'eau pure présente dans le proche ultraviolet une transparence assez grande, que la présence d'impuretés à l'état de traces peut perturber rapidement; la difficulté d'obtenir de l'eau de bonne qualité jointe à la difficulté des mesures de faibles absorptions explique le peu de résultats qui ont été donnés pour le domaine ultraviolet et la dispersion de ces résultats (on trouve pour la longueur d'onde 3 000 Å des valeurs du coefficient népérien d'absorption de 0,09 et 2,1 m^{-1}.) En dehors de quelques mesures limitées aux radiations inférieures à 3 000 Å ou supérieures à 3 600 Å, les deux séries de mesures les plus complètes sont celles de Sawyer (1) et celles de Dawson et Hulburt (2), dont nous comparerons plus loin les résultats aux nôtres.

Il nous a donc semblé utile, avant d'aborder l'étude de l'absorption de l'eau de mer, de faire une série de mesures sur l'eau distillée.

L'eau distillée, préparée juste avant les mesures, ne présente sans doute pas une pureté parfaite, mais est d'une bonne qualité, facile à préparer et bien constante. Un essai sur de l'eau bidistillée, préparée avec le plus grand soin, mais malheureusement conservée un certain temps en bouteilles, a donné, à la précision de nos mesures, des valeurs analogues à celles de l'eau distillée.

La méthode employée pour les mesures est la spectrophotométrie photographique; la source est une lampe à hydrogène et le spectrographe à optique de quartz a une dispersion telle que le spectre entre 4 000 et 2 500 Å est étalé sur environ 10 cm. L'eau à étudier est placée sur un faisceau parallèle dans un grand tube de matière plastique fermé aux deux extrémités par des fenêtres de quartz; les mesures ont été faites entre 4 000 et 2 650 Å avec un tube de 4 m de longueur et entre 3 500 et 2 200 Å avec un tube de 1 m.

Les valeurs du coefficient népérien d'absorption (en m^{-1}) données dans le tableau représentent la moyenne de cinq mesures avec chaque tube; la précision à attendre est environ de 0,02 m^{-1} pour les mesures faites avec le grand tube et 0,08 m^{-1} pour les mesures avec le petit tube; les cinq séries de mesures concordent à cette précision et dans la région commune aux deux tubes, l'accord entre eux est également raisonnable.

(1) W. R. Sawyer, *Conts. Can. Biol. and Fish.*, 7, 1931, p. 75.
(2) L. H. Dawson et E. O. Hulburt, *J. Opt. Soc. Amer.*, 24, 1934, p. 175.

A titre de comparaison, nous avons porté également dans ce tableau les valeurs de Sawyer (¹) et celles de Dawson et Hulburt (²) qui, tout en restant du même ordre de grandeur, semblent à partir de 3 700 Å nettement plus fortes que les nôtres.

Coefficient népérien de l'eau distillée (en m^{-1}).

	Tube			Mesures	
λ (Å).	4 m.	1 m.	Moyenne.	de Sawyer.	de Dawson et Hulburt.
4000..........	0,12	—	—	0,07	0,08
3950..........	0,13	—	—	—	—
3900..........	0,13	—	—	0,10	—
3850..........	0,13	—	—	—	—
3800..........	0,14	—	—	0,15	0,13
3750..........	0,14	—	—	—	—
3700..........	0,15	—	—	0,20	—
3650..........	0,15	—	—	—	—
3600..........	0,16	—	—	0,28	0,19
3550..........	0,17	—	—	—	—
3500..........	0,17	0,18	0,18	0,33	—
3450..........	0,18	0,21	0,19	—	—
3400..........	0,19	0,21	0,20	0,38	0,28
3350..........	0,20	0,21	0,21	—	—
3300..........	0,21	0,23	0,22	0,46	—
3250..........	0,22	0,23	0,22	—	—
3200..........	0,23	0,23	0,23	0,58	0,43
3150..........	0,25	0,23	0,24	—	—
3100..........	0,26	0,25	0,26	0,84	—
3050..........	0,29	0,25	0,27	—	—
3000..........	0,31	0,25	0,28		0,64
2950..........	0,33	0,27	0,30	—	—
2900..........	0,35	0,32	0,34	—	—
2850..........	0,40	0,34	0,37	—	—
2800..........	0,43	0,39	0,41	—	0,77
2750..........	0,47	0,43	0,45	—	—
2700..........	0,47	0,55	0,51	—	—
2650..........	0,49	0,59	0,54	—	—
2600..........	—	0,62	—	—	0,92
2550..........	—	0,68	—	—	—
2500..........	—	0,75	—	—	—
2450..........	—	0,84	—	—	1,35
2400..........	—	0,93	—	—	—
2350..........	—	0,93	—	—	—
2300..........	—	0,98	—	—	—
2250..........	—	1,00	—	—	
2200..........	—	1,14	—		

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre infrarouge des mélanges de gaz chlorhydrique et d'hydrogène comprimés et apparition d'une fréquence de combinaison entre* ClH *et* H_2. Note (*) de MM. **Roger Coulon**, **Jean Robin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'apparition sous pression des bandes normalement interdites faisait penser que des bandes de combinaison de fréquence entre molécules pouvaient être également observées (1); de telles combinaisons viennent d'être observées dans des mélanges de CO_2 avec divers gaz (2) mais aucune observation analogue n'a été faite jusqu'ici pour un couple de molécules diatomiques différentes où le phénomène serait particulièrement probant. Nous avions essayé de le mettre en évidence il y a plus d'un an sur les mélanges de ClH avec d'autres gaz, mais le montage dont nous disposions ne permettait que l'usage de cuves de faible épaisseur et le résultat a été négatif; ce n'est que récemment que nous avons pu modifier ce montage et obtenir ainsi les résultats qui vont être décrits.

Nous avons utilisé une cuve en acier inoxydable de longueur $l = 42$ cm munie de fenêtres de quartz et plongée dans un bain maintenu à une température de 105° C. Le spectromètre Perkin-Elmer modèle 12 C modifié en double passage était muni d'une lampe à arc au zirconium, d'un prisme de fluorure de lithium et d'un récepteur au sulfure de plomb. L'hydrogène a été comprimé par une méthode déjà décrite (3) jusqu'à plus de 800 atm. La densité de ClH a été déterminée par l'introduction d'une quantité connue de celui-ci dans la cuve.

La figure 1 représente les variations du coefficient d'extinction ε $[\varepsilon = (1/l)\log_{10}(I_0/I)]$ en fonction du nombre d'onde ν en cm^{-1} pour 106 amagats de ClH, puis additionné de diverses pressions de H_2, enfin 500 atm. de H_2 pur. On observe l'apparition d'une bande d'absorption (A) dont le centre est situé vers 7050 cm^{-1}. Cette fréquence concorde avec la somme des fréquences fondamentales de ClH (2886 cm^{-1}) et de H_2(4155 cm^{-1}), soit 7041 cm^{-1}. Dans les mêmes conditions d'épaisseur et de densité, un phénomène semblable n'a pu être mis en évidence dans le cas des mélanges ClH + N_2 et ClH + O_2.

D'autre part, on notera un accroissement considérable de l'absorption (B) dans la région du deuxième harmonique de ClH, qui se trouve d'ailleurs proche du premier harmonique de H_2(C).

La figure 2 montre l'allure de cette absorption, à côté de l'absorption de

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) J. van Kranendonk, *Thèse*, Amsterdam, 1952.

(2) J. Fahrenfort et J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1631.

(3) S. Robin, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 145.

ClH gazeux pur à 106 amagats et de ClH liquide, observée sous la même épaisseur (42 cm) à deux températures différentes, +29 et —70°C. Par ailleurs

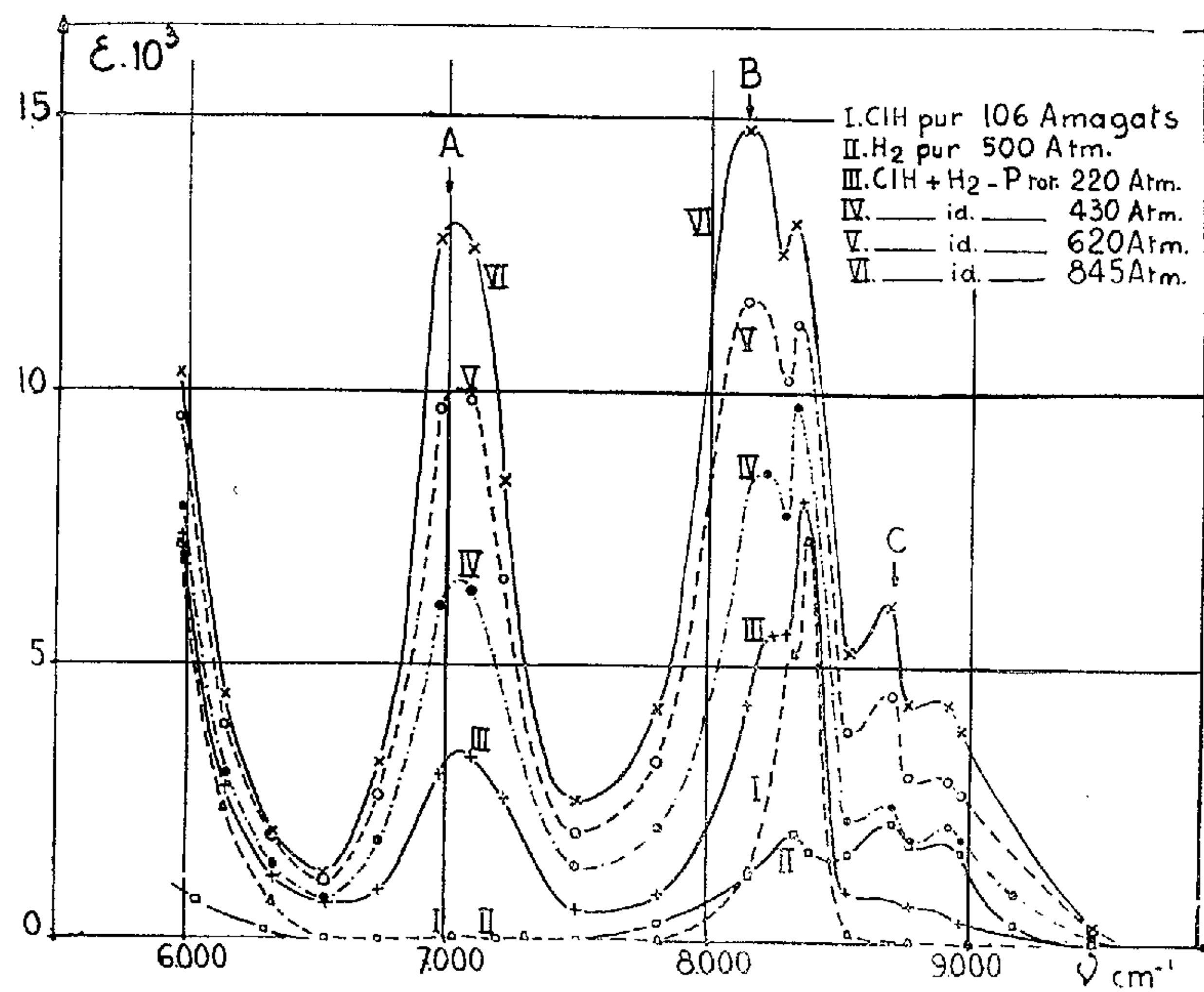


Fig. 1.

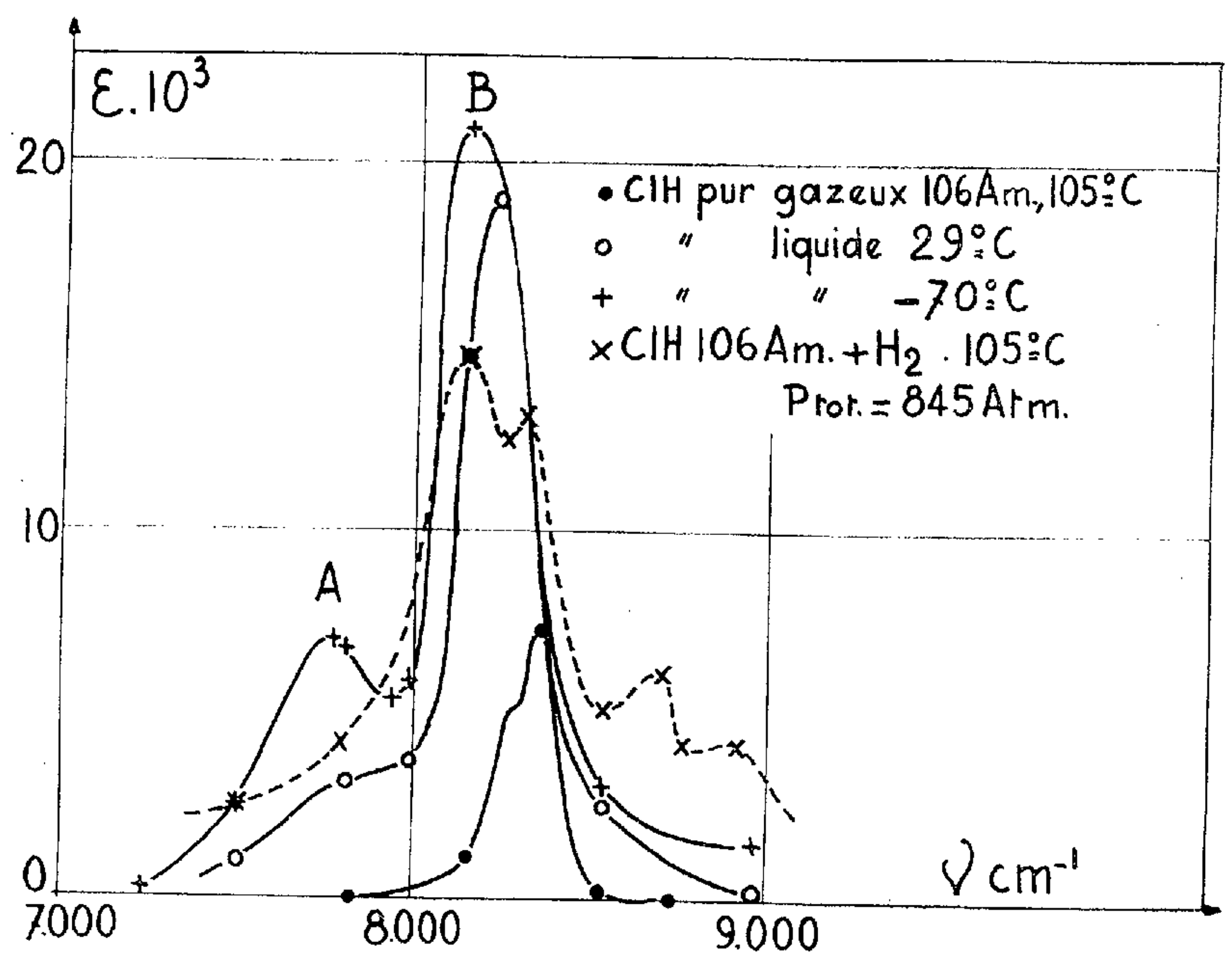


Fig. 2.

l'examen de ce spectre de ClH liquide dans la région du deuxième harmonique nous a permis d'observer à basse température l'apparition d'une bande

d'absorption (A *fig.* 2) vers 7750 cm^{-1} dont l'existence n'avait pas été confirmée depuis que Vodar, Freyman et Yéou Ta l'avaient signalée (4).

Il nous semble important de noter que l'intensité de la bande de combinaison $ClH + H_2$ (A, *fig.* 1) qui apparaît ici est bien supérieure à celle de la bande harmonique (C) induite dans H_2 pur (courbe II, *fig.* 1). Ceci semble indiquer (5) qu'une interprétation de l'apparition des fréquences de combinaison dans les mélanges de gaz fondée uniquement sur la distorsion des nuages électroniques au moment d'un choc double (6) ne suffit pas dans le cas où l'un des gaz présente un moment dipolaire, comportant ou non une partie permanente. Une discussion de ces résultats sera donnée prochainement.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Le système* $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ *du radical* ND *observé en émission dans la décomposition de l'acide azothydrique lourd* N_3D. Note (*) de MM. **Guy Pannetier, Henri Guénebaut** et **Alfred-G. Gaydon**, présentée par M. Paul Pascal.

Sous l'action d'une étincelle électrique, l'acide azothydrique lourd N_3D gazeux se décompose brutalement en émettant une lueur caractéristique. Son analyse spectrale nous a permis d'y mettre en évidence de nouvelles bandes du radical ND. Cinq d'entre elles constituent le début des deux séquences (0,1) et (1,0) d'une branche Q du système $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ ainsi que la bande (2,2) de la même branche, quatre autres bandes sont provisoirement attribuées aux bandes R et P de la même transition.

Un appareillage automatique convenable permet d'obtenir le spectre de décomposition de N_3D au bout de 8 à 9 000 explosions.

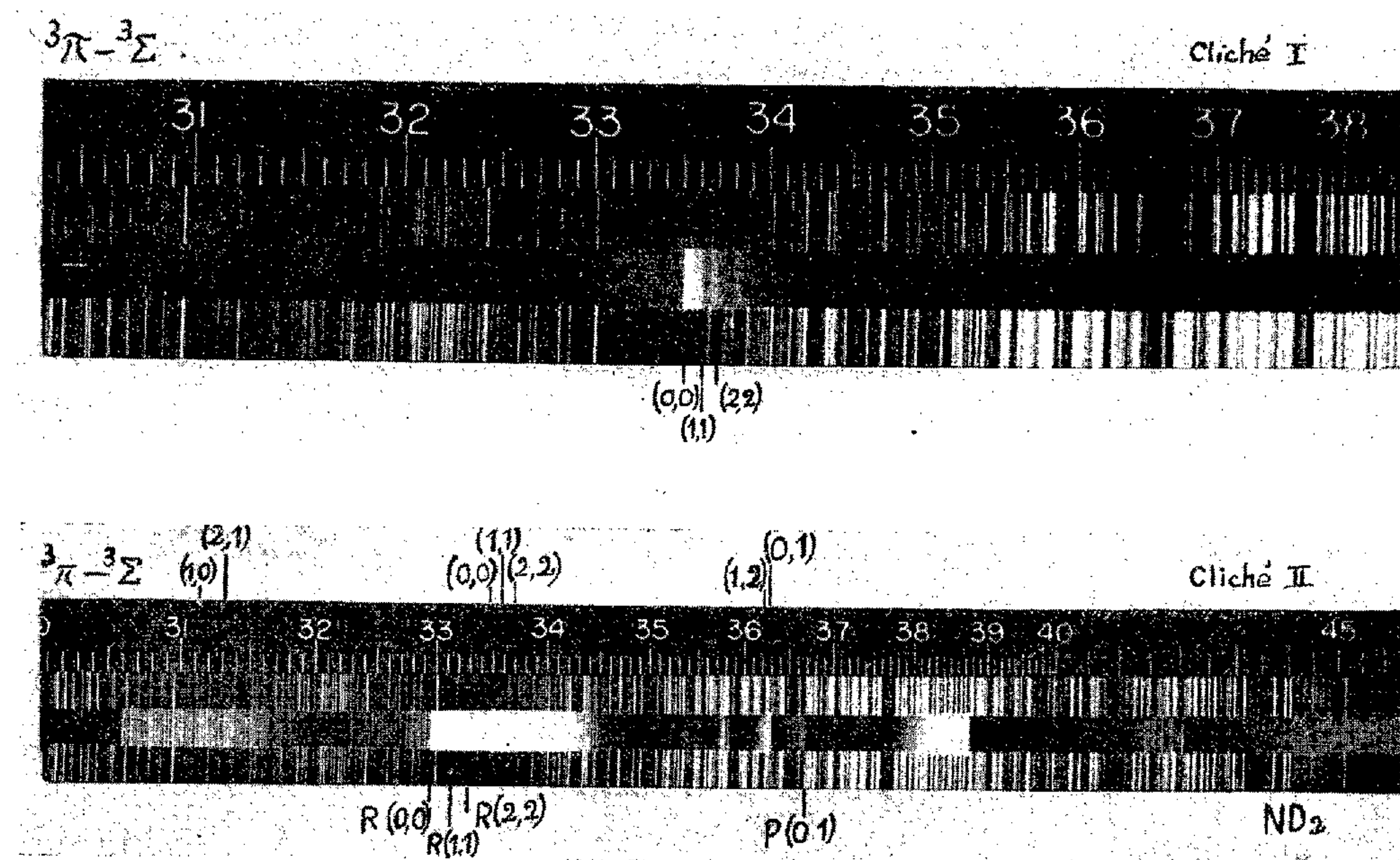
Un certain nombre d'auteurs se sont déjà intéressés au radical biatomique ND. En 1952 Florent et Leach (1) l'ont analysé dans le rayonnement émis par l'ammoniac lourd excité à l'aide d'un tube de Schüler, mais ils se sont surtout intéressés à la transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ et n'ont signalé de la transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$, que les deux bandes principales (0,0) et (1,1) situées par eux respectivement à 3 356 et 3 371 Å (2). Les circonstances expérimentales dans lesquelles ils ont opéré ne leur ont d'ailleurs pas permis d'en mesurer les longueurs d'onde avec précision ni de leur attribuer un niveau vibrationnel conforme comme le montrera le tableau de nos propres observations [*voir* cliché I pour les bandes (0,0), (1,1) et (2,2)].

Le cliché II représente le spectre obtenu avec l'acide azothydrique lourd. La partie droite au-dessus de 4 200 Å est constituée par un système de bandes

(4) B. Vodar, R. Freyman et Yéou Ta, *J. Phys.*, 9, 1938, p. 282.
(5) L. Galatry et B. Vodar, *Comptes rendus* (à paraître).
(6) J. van Kranendonk et R. B. Bird, *Physica*, 17, 1952, p. 953 et 968.

(*) Séance du 21 février 1955.
(1) *J. Phys. Rad.*, 13, nos 7-8-9, 1952.
(2) Chauvin et Leach, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1482.

diffuses correspondant certainement au radical ND_2. Les trois bandes de la transition $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$ signalées par Florent et Leach à 3 075, 3 235 et 3 501 Å sont



présentes. On trouve également quelques bandes du radical CN à 4 216, 3 883 et 3 590 Å provenant de l'attaque de la graisse du robinet d'admission par l'azote actif produit dans la décomposition de N_3D.

A 3 083, 3 069 et 3 065 Å apparaissent des traces de vapeur d'eau lourde non éliminées par le déshydratant, puis quelques bandes très faibles du radical NH à 3 023, 3 051, 3 054,7, 3 360, 3 370, 3 383,5, 3 743,2, 3 752,1 et 3 803,8 Å provenant des traces de H_3PO_4 contenues dans l'acide phosphorique lourd utilisé pour la préparation de N_3D. On ne trouve pas les bandes de N_2, résultat assez intéressant en lui-même, pour mériter d'être signalé, car c'est un des rares exemples où une molécule azotée se dissocie sans émettre le rayonnement du radical N_2. Voici à $\pm$ 0,2 Å les longueurs d'onde des têtes de toutes les autres bandes attribuées à la transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$:

λ_{air} (Å).	Dégradée.	ν vide (cm^{-1}).	Tête.	v'.	v''.
3119,5	Rouge	32 047	Q	1	0
3137,0	R	31 868	Q	2	1
3302,5	R	30 271	R (?)	0	0
3317,0	R	30 139	R (?)	1	1
3336,0	R	29 967	R (?)	2	2
3363,5	R	29 722	Q	1	1
3272,8	R	29 640	Q	2	2
3635,0	Violet	27 502	Q	1	2
3637,7	V	27 482	Q	0	1
3676,3	V	27 194	P (?)	0	1

Toutes ces bandes présentent les signes d'une structure rotationnelle caractérisant, de façon certaine, un émetteur diatomique. A l'exception des 3ᵉ, 4ᵉ, 5ᵉ et 11ᵉ, les têtes de ces bandes peuvent être classées dans le schéma vibrationnel suivant :

v'.	v''... 0.		1.		2.
0.	29 806	2 324	27 482		–
	2 241		2 240		
1.	32 047	2 325	29 722	2 220	27 502
			2 146		2 138
2.	–		31 868	2 228	29 640

qui authentifie bien leur appartenance à une transition électronique de la molécule diatomique ND.

Les autres longueurs d'onde des nouvelles bandes mesurées correspondraient à des branches R et P de la même transition : 3 302,5 Å, R(0,0); 3 317 Å R(1,1); 3 336 Å, R(2,2); 3 676,3 Å, P(0,01).

Les têtes R(1,0) et R(2,1) que nous n'avons pas signalées et qui ont été mises en évidence pour NH dans le spectre de chimiluminescence de N_3H [3] doivent disparaître aux environs de 3 100 et 3 120 Å sous l'émission assez intense du radical OD. Nous n'avons pas pu identifier la bande P(1,2).

Du schéma vibrationnel précédent appartenant au système Q, nous obtenons $\omega'_e = 2338\,\text{cm}^{-1}$ et $x'_e\omega'_e = 49\,\text{cm}^{-1}$ de même que $\omega''_e = 2424\,\text{cm}^{-1}$, et $x''_e\omega''_e = 50\,\text{cm}^{-1}$. La comparaison de ces valeurs avec celles que l'on a obtenues pour NH [4]. montre qu'il y a accord entre ce déplacement isotopique et celui que l'on peut déduire du calcul et dont la valeur est $\rho = 0,73$. Ceci confirme à la fois la présente analyse pour ND et celle que nous avions donnée pour NH. Enfin une extrapolation linéaire de Birge-Sponer conduit à 3,4 eV comme valeur de l'énergie de dissociation de ND, valeur naturellement voisine de celle que nous avions préalablement indiquée pour NH.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Luminescence de cristaux aux basses températures. VI. Transition* T → S *de l'hexachlorobenzène.* Note de M. **Paul Pesteil**, Mᵐᵉ **Louise Pesteil** et M. **Raymond Kara**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude à 20° K du spectre de phosphorescence émis dans le visible par C_6Cl_6. Le spectre se résout en bandes fines; la transition électronique pure se situe exactement à 22 574 cm⁻¹; la structure vibrationnelle fait intervenir de basses fréquences de vibration.

L'expérience montre [1] que, dans le cas des molécules aromatiques les plus

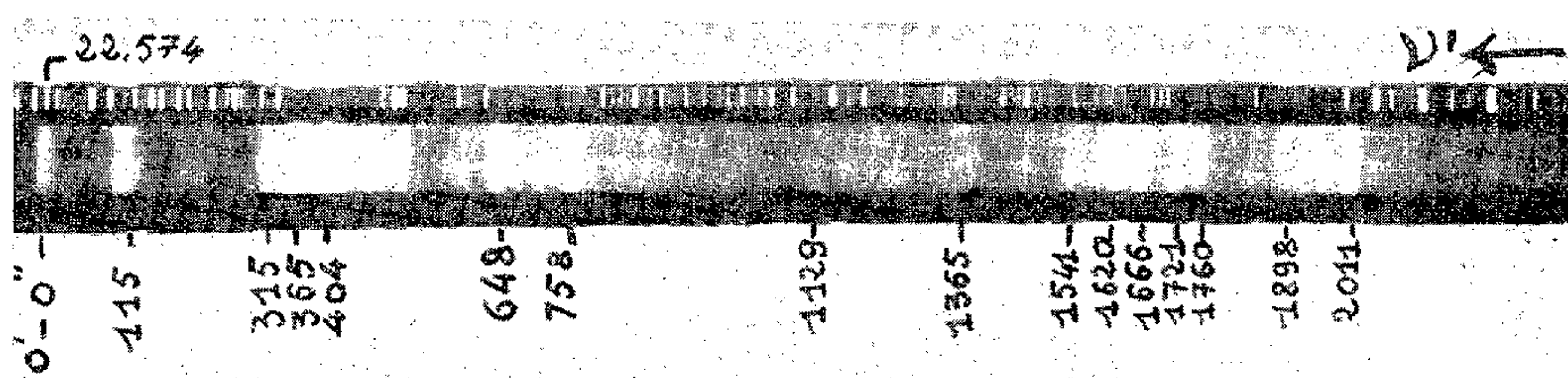
---

(3) G. Pannetier *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 817.

(4) G. Pannetier, et A. G. Gaydon, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 221.

(1) P. Pesteil, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 12.

simples, les spectres de fluorescence correspondant à une transition singulet-singulet ($S \rightarrow S$) se résolvent souvent, à basse température, en bandes suffisamment fines pour permettre l'étude détaillée de la structure vibrationnelle. Nous avons voulu appliquer cette méthode d'analyse aux transitions triplet-singulet ($T \rightarrow S$) qui n'apparaissent qu'à basse température, lorsque l'agitation thermique devient trop faible pour dépeupler sans émission le niveau T.



Le spectre ci-dessus, relatif à C_6Cl_6, montre que la résolution est raisonnable et permet une étude de la structure vibrationnelle. La transition électronique pure $O' \rightarrow O''$ se situe à 22 574 cm^{-1} [M. Kasha ([2]) donne 24 170 cm^{-1} dans le cas d'une solution en milieu rigide à 90° K]; la bande correspondante est assez forte, ce qui semble indiquer que *la transition n'est pas interdite pour des raisons de symétrie*. Elle est suivie, du côté des faibles fréquences, par de nombreuses bandes dont certaines (nous avons indiqué leur distance à la première bande en cm^{-1}) sont très fortes.

Δν'.	Int.	115.	203.	224 (219).	315 (323).	365 (374).	404 (404).	648.	1620 (1617).
15...	F	x	.	.	.	.	.	.	.
03...	f	.	x	.	.	.	.	.	.
24...	f	.	.	x	.	.	.	.	.
15...	F	.	.	.	x	.	.	.	.
65...	TF	.	.	.	.	x	.	.	.
04...	TF	.	.	.	.	.	x	.	.
74...	m	x	.	.	.	x	.	.	.
11...	m	.	x	.	x	.	.	.	.
97...	m	.	x	.	.	.	x	.	.
48...	TF	.	.	.	.	.	.	x	.
14...	m	.	.	.	x	.	x	.	.
58...	TF	x	.	.	.	.	.	x	.
36...	f	x	.	.	x	.	x	.	.
82...	f	x	.	.	.	x	x	.	.
40...	f	.	.	x	x	.	x	.	.

Δν'.	Int.	115.	203.	224 (219).	315 (323).	365 (374).	404 (404).	648.	1620 (1617)
1 003...	m	.	.	.	.	x	.	x	.
1 129...	m	x	.	.	.	x	.	x	.
1 184...	m	x	x	x	.	.	.	x	.
1 223...	m	x	x	x	x	x	.	.	.
1 365...	F	.	.	.	x	.	x	x	.
1 469...	mf	x	.	.	x	.	x	x	.
1 541...	F	x	.	.	.	x	x	x	.
1 620...	F	.	.	.	.	.	.	.	x
1 666...	F	x	.	x	x	x	.	x	.
1 721...	F	.	.	.	x	x	x	x	.
1 760...	F	x	.	x	.	x	x	x	.
1 898...	F	x	.	.	.	xx	x	x	.
1 938...	m	.	.	.	x	.	.	.	x
1 970...	m	.	.	.	.	x	.	.	x
2 011...	F	.	.	.	.	.	x	.	x

Le tableau ci-dessus doit être lu de la manière suivante : la fréquence $\Delta\nu'$ (distance entre la bande étudiée et la bande $O' \rightarrow O''$) provient de la combi-

([2]) *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 401.

naison des vibrations indiquées par des croix sur la même ligne; la valeur proposée pour la fréquence de ces vibrations figure en haut des colonnes (les nombres entre parenthèses donnent les vibrations trouvées en diffusion Raman ([3]). La deuxième colonne indique l'intensité des bandes de phosphorescence (f, faible; m, moyenne; F, forte; TF, très forte).

On notera que tout le spectre peut s'expliquer par l'intervention de huit fréquences seulement, toutes relativement basses (sauf 1620 cm^{-1}) dues à des déformations du noyau benzénique hors du plan et à des vibrations C—Cl (cas probable de 315, de 365 et de 648 cm^{-1}).

Nous donnerons prochainement les résultats concernant le $p.C_6H_4Cl_2$ et le 1.2.4.5-$C_6H_2Cl_4$.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *L'effet photoélectrique des photopiles au sélénium aux basses températures*. Note (*) de M. **Georges Blet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié l'effet photoélectrique d'une photopile au sélénium à des températures comprises entre 22°C (295° K) et — 185°C (88° K).

Deux résultats essentiels sont apparus :

1° Pour une lumière incidente de longueur d'onde donnée, la sensibilité mesurée par exemple en microampères par lumen diminue lorsque la température diminue.

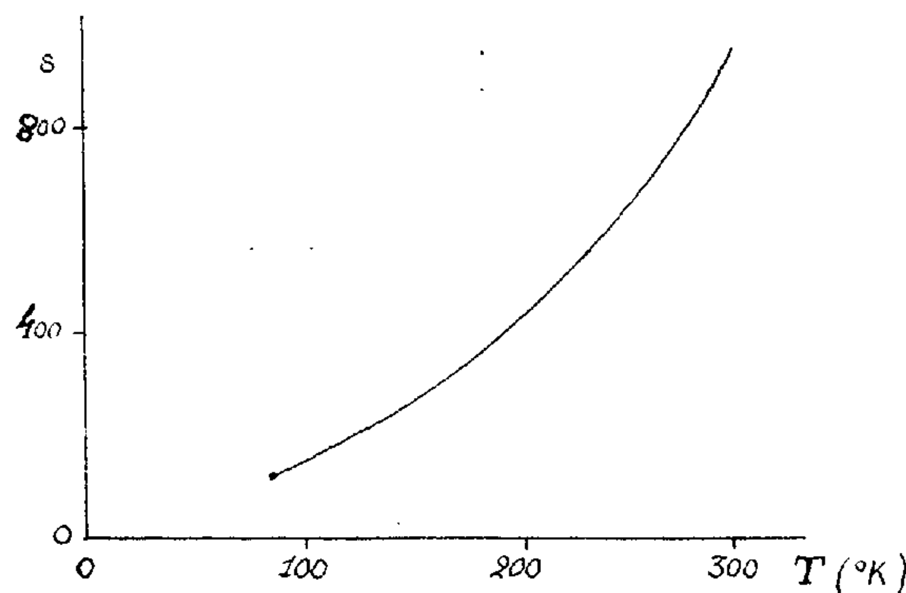


Fig. 1.

La sensibilité n'est pas une fonction linéaire de la température, mais peut être représentée par une courbe d'un degré supérieur à 1. La figure 1 représente la variation de sensibilité pour une lumière incidente de longueur d'onde 0,7 μ, les mesures ayant été faites de 5 en 5 degrés.

([3]) J. W. Murray et D. H. Andrews, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 119.

(*) Séance du 21 février 1955.

2° Pour une température donnée la courbe de sensibilité spectrale (pour une lampe à incandescence de température de couleur 2 780° K) est une courbe en cloche. Pour des températures décroissantes, les diverses courbes en cloche diminuent d'amplitude et s'imbriquent les unes dans les autres. Mais la chute

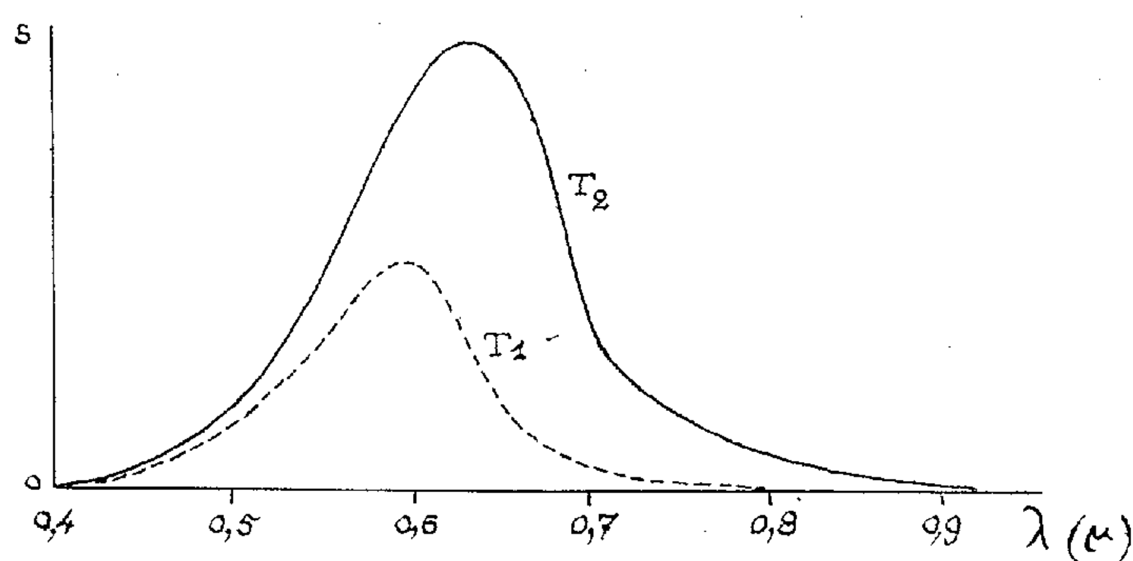


Fig. 2.

de sensibilité étant d'autant plus grande que la longueur d'onde est plus grande, le maximum de ces courbes se déplace du côté des courtes longueurs d'onde au fur et à mesure que la température décroît.

La figure 2 représente les courbes de sensibilité spectrale expérimentales pour $T_1 = 88°$ K et $T_2 = 295°$ K.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le niveau de* 113keV *de* ^{175}Lu.

Note (*) de Mme **Nadine Marty**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Intensité relative des photons de 282 et 396keV provenant de la désintégration β de ^{175}Y*b*, I_{282}/I_{396} : 0,58 ± 0,05. Mise en évidence, en coïncidence avec le photon de 282keV, d'un rayonnement γ intense de 113keV de coefficient de conversion $\alpha_K = 2,35 \pm 0,4$, M_1 ou mélange $M_1 + E_2$ correspondant au niveau de 113keV obtenu par excitation coulombienne de ^{175}Lu.

Il nous a semblé intéressant d'étudier les niveaux d'excitation de $^{175}_{71}$Lu qui, par son numéro atomique, son spin au niveau fondamental 7/2 et surtout son moment quadrupolaire très élevé (Q = 5,9) (¹) se rapproche beaucoup de $^{181}_{73}$Ta pour lequel le modèle collectif de A. Bohr s'applique particulièrement bien.

Par excitation coulombienne, on avait mis en évidence un niveau très important à 113keV (²), (³), un niveau à 251 keV (³) et des photons de faible

(*) Séance du 21 février 1955.

(¹) P. Klinkenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 1952, p. 63.

(²) N. P. Heydenburg et G. M. Temmer, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 906.

(³) D'après A. Bohr et B. R. Mottelson, *Draft of a contribution to the book on β and γ ray spectroscopy*, avril 1954.

intensité de 77 et 184 keV (²). Par désintégration de ^{175}Hf ($^{175}Hf \xrightarrow{\text{capt. K}} {}^{175}Lu$) on a signalé (⁴) de nombreux γ dont un de faible intensité de 113,4 keV; dans la désintégration de ^{175}Yb ($^{175}Yb \xrightarrow{\beta^-} {}^{175}Lu$) (⁵), on a signalé des photons intenses de 282,6 et 396,3 keV et deux photons faibles de 137,5 et 258,9 keV.

Nous avons repris l'étude de la désintégration de ^{175}Yb par spectrométrie β, spectrométrie γ et coïncidences $\gamma\gamma$. De l'oxyde d'ytterbium de grande pureté, dont nous sommes redevables à M. Trombe, était irradié en neutrons lents à la pile P_2 de Saclay. Après une irradiation de 8 jours, il se forme en activité comparable ^{169}Yb ($^{169}Yb \xrightarrow[32\,j]{\text{capt. K}} 169\,Tm$), ^{175}Yb et ^{177}Lu ($^{177}Yb \xrightarrow[2,4\,h]{\beta^-} {}^{177}Lu \xrightarrow[6,6\,j]{\beta^-} {}^{177}Hf$) qui émettent de nombreux photons de faible énergie (⁵) en particulier, ^{169}Yb et ^{177}Lu émettent respectivement des photons de 109 et 112 keV.

Nous avons pu mettre en évidence, dans la désexcitation de ^{175}Yb par leur rayonnement γ et leurs raies de conversion les photons de 282 et 396 keV déjà signalés (⁵). L'intensité relative de ces deux γ, d'après l'intensité de leur pic photoélectrique au spectromètre à scintillation, par comparaison avec les photons de 279 keV de ^{203}Hg et 411 keV de ^{198}Au et compte tenu de l'efficacité du cristal scintillateur pour ces deux énergies est $I_{282}/I_{396} = 0,58 \pm 0,5$.

Nous avons étudié les photons émis en coïncidence avec les photons de 396 et 282 keV en limitant les coïncidence parasites dues à la rétrodiffusion à l'aide d'un diaphragme en plomb. Aucun rayonnement γ d'importance notable n'est émis en coïncidence avec le photon de 396 keV. La figure 1 représente les coïncidences obtenues avec le photon de 282 keV; on y remarque deux pics à 113 ± 1 et 53 ± 2 keV, ce dernier correspond à la raie X de Lu de 53,5 keV, l'énergie de 113 keV correspond à celle obtenue par excitation coulombienne pour le premier niveau de ^{175}Lu.

Nous avons mesuré le coefficient de conversion dans la couche K, α_K de ce photon d'après les intensités I_X et I_γ des rayonnements γ et X émis en coïncidence avec le photon de 282 keV (⁶)

$$\alpha_K = \frac{I_X}{I_\gamma}\,\frac{e_\gamma}{e_X}\,\frac{(1-f_\gamma)}{(1-f_X)}\,\frac{1}{\omega_K},$$

où ω_K est le facteur de fluorescence pris égal à 0,95 pour $Z = 71$ (⁷), e_X et e_γ sont des facteurs tenant compte à la fois de l'efficacité du cristal et de l'absorption dans l'écran absorbant les β, $1 - f_X$ et $1 - f_\gamma$ sont des facteurs correctifs relatifs aux pics de fuite.

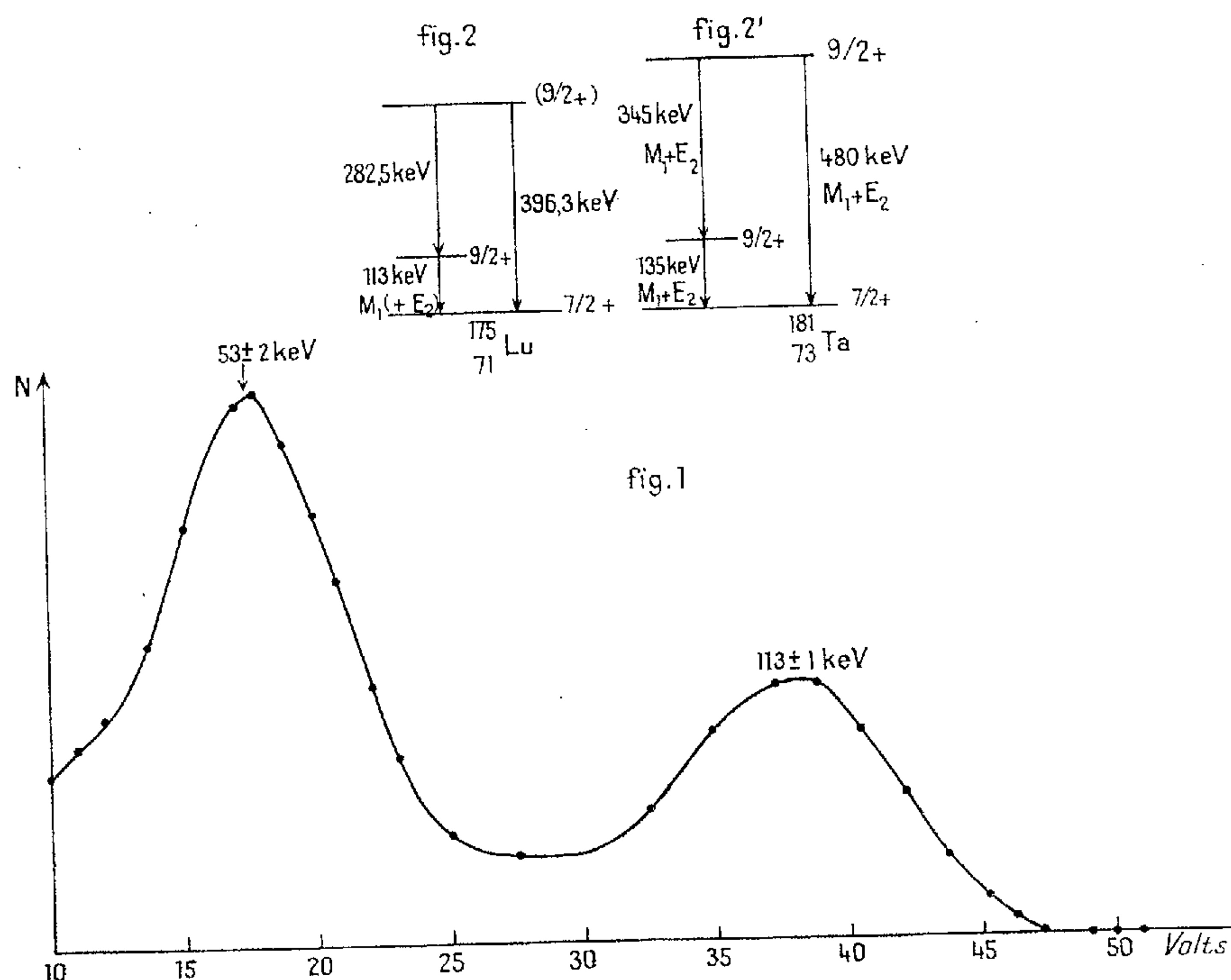
(⁴) A. O. Burford, J. F. Perkins et S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 303 et Communication privée de S. K. Haynes.

(⁵) J. M. Cork, H. B. Keller, W. C. Rutledge et A. E. Stoddard, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 95.

(⁶) F. K. Mc Gowan, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 162.

(⁷) E. M. S. Burhop, *The Auger Effect*, Cambridge University Press, 1952, p. 48.

On a $\alpha_K = 2,35 \pm 0,4$, les valeurs théoriques étant $\alpha_2 = 0,86$ pour un quadrupôle électrique E_2, $\beta_1 = 2,48$ pour un dipôle magnétique M_1. Le rayonnement de 113 keV est donc un M_1 ou un mélange $M_1 + E_2$ avec une très faible proportion de E_2.



La nature de la transition de 113 keV ainsi que l'intensité relative des photons de 282 et 396 keV nous conduit pour une partie du schéma de niveau de ^{175}Lu aux résultats rassemblés sur la figure 2.

Nous avons indiqué en 2' par comparaison une partie du schéma de ^{181}Ta (8) pour lequel le photon de 135 keV est aussi un mélange $M_1 + E_2$ avec une très faible proportion de E_2.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion des rayons γ de* 1,33 MeV *par le champ électrique des noyaux.* Note (*) de MM. **Lazare Goldzahl** et **Philippe Eberhard**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré la diffusion élastique des rayons γ de 1,33 MeV du ^{60}Co sous divers angles pour le plomb et sous 50° pour l'uranium. Les résultats semblent mettre en évidence la diffusion des rayons par le champ électrique des noyaux.

(8) F. K. Mc Gowan, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 471.

(*) Séance du 21 février 1955.

En supposant la formation de paires virtuelles, les théories quantiques permettent de prévoir une diffusion de la lumière par la lumière et une diffusion de la lumière par les champs électriques (effet Delbrück). F. Rohrlich et R. L. Glückstern ([1]) ont calculé l'amplitude de la diffusion des rayons γ sous de petits angles par le champ électrique des noyaux. C'est une diffusion cohérente avec les autres processus de diffusion élastique de l'atome; *a.* la diffusion Thompson du noyau; *b.* la diffusion Rayleigh des électrons; *c.* la diffusion de résonance nucléaire. Dans notre cas, la diffusion de résonance nucléaire doit être négligeable ([2]). Les diffusions Rayleigh et Thompson sont en phase et leur somme est calculée ([3]). Plusieurs expérimentateurs ([4]) ont tenté la mise en évidence de la diffusion par le champ électrique des noyaux; leurs résultats ne sont pas probants et semblent contradictoires.

Nous avons étudié la diffusion cohérente des rayons γ de 1,33 MeV provenant d'une source de 40 C de ^{60}Co au moyen d'un dispositif schématisé (*fig.* 1). Le récepteur était un spectrographe (cristal Na I de 25 mm × 25 mm, P. M. 62-60 E. M. I., amplificateur et sélecteur à un canal du C. E. A.). La résolution de ce spectrographe était de 7 à 8 % pour les γ de 1,11 MeV du ^{65}Zn.

Accumulations. — La diffusion Compton était tellement supérieure à la diffusion cohérente que les accumulations d'impulsions dues à la diffusion Compton pouvaient masquer, dans le spectrographe, le phénomène étudié. Afin de réduire ces accumulations, nous avons placé sur le cristal un filtre sphérique de plomb dont l'épaisseur dépendait de l'angle de diffusion étudié. On déterminait l'influence résiduelle de l'effet Compton, en remplaçant les cibles de plomb et d'uranium par une cuve à eau. On réglait le niveau d'eau de telle sorte que le spectre d'impulsions de petites amplitudes, dues à l'effet Compton, soit le même qu'avec la cible étudiée. Le spectre de la diffusion cohérente s'obtenait en soustrayant du spectre de la cible lourde le spectre de la cuve d'eau. On avait pu vérifier, conformément à la théorie, que la diffusion cohérente des corps légers était négligeable, ce qui justifie le procédé de soustraction des deux spectres.

Spectres de diffusion. — Même après soustraction des effets d'accumulations, les spectres de diffusion ne présentaient pas les deux pics caractéristiques du ^{60}Co. Nous avons voulu nous assurer que l'absence de

---

([1]) *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 1.

([2]) J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 523.

([3]) W. Franz, *Z. Physik*, 98, 1936, p. 314; Bethe, Communication privée à R. Wilson; J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 972.

([4]) R. Q. Wilson, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 720; W. C. Davey, *Proc. Phys. Soc.*, B 66, 1953, p. 1059; T. D. Strickler, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 923.

pics n'était pas due au rayonnement de freinage des électrons émis dans la cible par effet photoélectrique. Nous avons déterminé le spectre de rayonnement de freinage en remplaçant une cible de plomb pur par une cible constituée d'un composé de plomb, de fer et de soufre; les atomes légers produisaient une diffusion cohérente négligeable mais leur présence réduisait de 40% le rayonnement de freinage. Le spectre du rayonnement du freinage était effectivement négligeable autour du pic de 1,33 MeV.

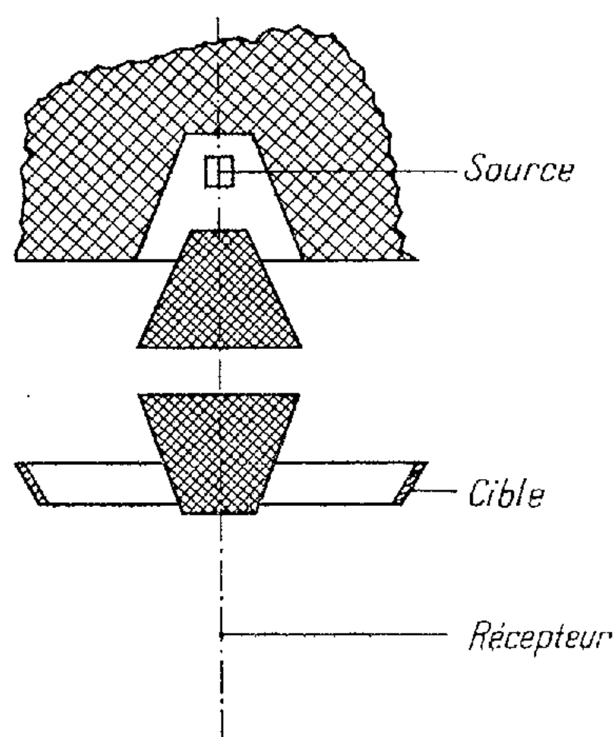


Fig. 1.

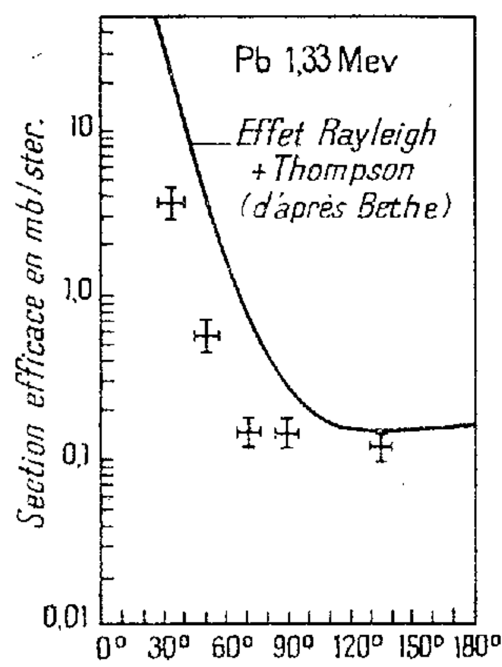


Fig. 2.

Après soustraction des effets d'accumulations et de rayonnement de freinage, le spectre s'explique par la superposition des spectres d'une raie de 1,33 MeV et d'une raie de 1,17 MeV 9 $\pm$ 2 fois plus intense (sous 50°). En quatre points à partir du sommet du pic de 1,33 MeV, le spectre est rigoureusement identique à celui d'une source de ^{60}Co.

Déterminations des sections efficaces. — On comparait le nombre de γ diffusés par la cible au nombre de γ émis par une source de 150 mC environ suspendue à l'emplacement de la cible en un certain nombre de points.

En utilisant une loi en r^{-2} (trouvée valable à 3 % près dans notre dispositif) pour l'intensité par centimètre carré du faisceau incident, on obtenait la section efficace une fois connu le rapport des raies de 1,33 MeV pour les sources de 40 C et de 150 mC. Ce rapport est assuré à 2 % près.

Les corrections dues aux absorptions dans la cible ne dépassaient pas 30 %.

Résultats. — La figure 2 indique par des croix nos résultats pour le plomb, à 35, 50, 70, 90 et 135° et pour 1,33 MeV. L'incertitude sur les angles est nettement inférieure à 3°; sur les sections efficaces, elle est de l'ordre de 20 %. La courbe en trait plein représente la somme des effets Thompson et Rayleigh calculée par Bethe [3]. Nous voyons que la

diffusion par le champ électrique est en opposition de phase avec les diffusions Thompson et Rayleigh. Mais nos résultats sont en contradiction avec la théorie, si l'on admet les calculs de Bethe, ceux de Glückstern et Rohrlich, les résultats de Levinger ([2]) concernant la résonance nucléaire et la supposition selon laquelle la diffusion serait plus grande sous de petits angles que sous un angle important.

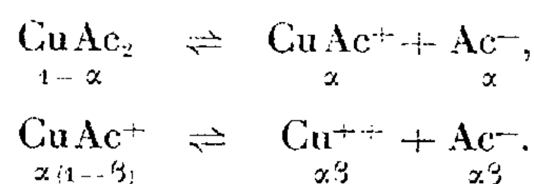
Sous 50°, nous avons trouvé une section efficace de $1 \pm 0{,}2$ mb/st pour les γ de 1,33 MeV dans l'uranium et, dans le plomb, un rapport 9 ± 2 entre la diffusion de 1,17 et de 1,33 MeV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation ionique de l'acétate de cuivre par la méthode des conductibilités.* Note (*) de M. **Yves Doucet** et Mlle **Raymonde Cogniac**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les résultats obtenus par des mesures de conductivité de l'acétate de cuivre en solution aqueuse s'expliquent par l'existence de trois ions : $CuAc^+$, Ac^- et Cu^{++}. L'équilibre des molécules non dissociées avec les ions $CuAc^+$ et Ac^- est celui d'un sel moyennement fort, sa constante est 0,103 à zéro degré. La dissociation de $CuAc^+$ en ions AC^- et Cu^{++} est faible, sa constante est 0,003.

Les solutions d'acétate de cuivre sont obtenues par pesées, à partir d'une solution-mère dosée par iodométrie pour éviter toute erreur sur l'eau de cristallisation. Les résistances sont prises au pont de Kohlraush-Wagner muni d'un voltmètre amplificateur comme détecteur de zéro. La précision est de 0,1 Ω sur 1000 Ω. Toutes les mesures sont ramenées à zéro degré de la façon suivante : la cellule électrolytique est immergée dans un bain réfrigérant et la solution est convenablement agitée. Les résistances sont déterminées au cours du refroidissement à partir de 3° par exemple, et la courbe obtenue, relative à une concentration donnée, est extrapolée à zéro degré. La correction de conductibilité de l'eau est faite pour les grandes résistances, ainsi que celle d'hydrolyse avec un degré constant de 0,0675 ([1]).

Il est apparu nécessaire d'envisager une dissociation en deux échelons avec les coefficients α et β, suivant les relations



$$\underset{1-\alpha}{CuAc_2} \rightleftharpoons \underset{\alpha}{CuAc^+} + \underset{\alpha}{Ac^-},$$

$$\underset{\alpha(1-\beta)}{CuAc^+} \rightleftharpoons \underset{\alpha\beta}{Cu^{++}} + \underset{\alpha\beta}{Ac^-}.$$

Soit m la molarité du sel. A l'équilibre il y a $m(1-\alpha)$ moles d'acétate de cuivre non dissocié en présence de $m\alpha(1-\beta)$ ions $CuAc^+$, $m\alpha(1+\beta)$ ions Ac^- et $m\alpha\beta$ ions Cu^{++}.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) N. Löfman, *Z. Anorg. Chem.*, **107**, 1919, p. 243.

La loi d'additivité nous permet d'écrire

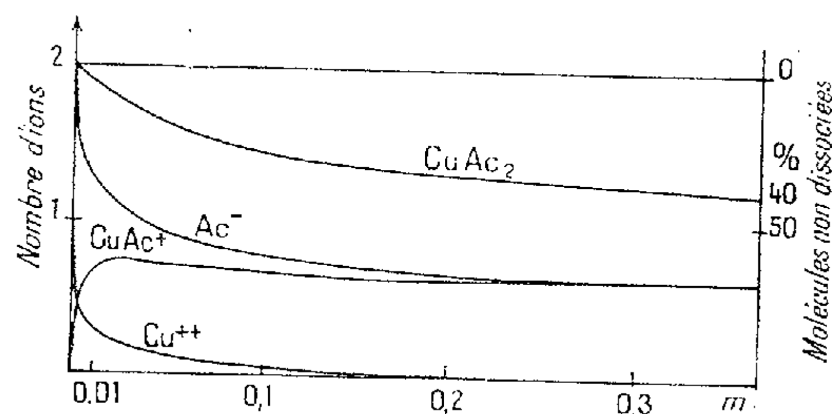
$$\Lambda = \frac{\alpha(1-\beta)}{2} l_{\mathrm{CuAc}^+} + \frac{\alpha(1+\beta)}{2} l_{\mathrm{Ac}^-} + \alpha\beta\, l_{1/2\mathrm{Cu}^{++}}$$

Les tables de constantes donnent les conductivités limites des ions Ac^- et $1/2\,Cu^{++}$.

En calculant pour 273°K les constantes d'Onsager, on trouve

$$l_{\mathrm{Ac}^-} = 23 - 28\sqrt{m\alpha(1+2\beta)},$$
$$l_{1/2\mathrm{Cu}^{++}} = 30 - 30{,}1\sqrt{m\alpha(1+2\beta)}.$$

Ici, m désigne encore la molarité du sel et non la concentration en équivalent. Il fallait trouver la conductibilité limite de l'ion $CuAc^+$. L'allure de la courbe expérimentale suggère une rapide variation du coefficient β.



Variation du nombre d'ions par molécule, et pourcentage de molécules non dissociées.

On peut penser qu'aux fortes concentrations, seule la première dissociation a lieu. Si $\beta = 0$ elle donne

$$\frac{m\alpha^2}{1-\alpha} f^+_{\mathrm{CuAc}} \cdot f^-_{\mathrm{Ac}} = k_1.$$

D'autre part

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\lambda_\infty - A\sqrt{\alpha c}},$$

en désignant par λ_∞ la valeur de Λ_∞ pour $\beta = 0$. La mesure expérimentale de la pente $d\Lambda/dm$ autour de la valeur extrapôlée $m = 0{,}6$ (solution saturée $m = 0{,}366$) pour laquelle il y a lieu de penser qu'on aurait $\beta = 0$, permet de différencier l'expression de K_1 en laissant en première approximation les coefficients d'activité constants. Un calcul par approximations successives (l'expression de α est du troisième degré et A est fonction de l_{CuAc^+}) conduit à $\Lambda_\infty = 21{,}75$ soit $l_{\infty\,\mathrm{CuAc}} = 20{,}5$. La conductivité pour un équivalent s'écrit alors

$$\Lambda = 21{,}75\,\alpha + 31{,}25\,\alpha\beta - (27{,}6 + 30{,}5\,\beta)\,\alpha\sqrt{\mu} \tag{1}$$

avec

$$\mu = m\alpha(1+2\beta).$$

Elle permet le calcul de α lorsque $\beta = 0$. Ces valeurs de α provisoires, portées dans l'expression de K_1, écrite avec l'hypothèse

$$\log f^{+}_{\mathrm{Cu\,Ac}} = \log f^{-}_{\mathrm{Ac}} = -0{,}486\sqrt{m\alpha}$$

donnent des valeurs de K_1 légèrement croissantes avec la concentration.

L'extrapolation à l'origine, où la loi limite de Debye est alors valable, donne

$$K_1 = 0{,}103.$$

L'expression générale de la constante d'équilibre relative aux ions $CuAc^+$ et Ac^- présents dans la solution est

$$(2)\qquad \frac{m\alpha^2(1-\beta^2)}{1-\alpha} f^2_{\mathrm{Ac}} = 0{,}103.$$

Les équations (1) et (2) permettent le calcul correct de α et β à toutes les concentrations. La vérification des hypothèses de départ, consiste à trouver pour la seconde constante d'équilibre avec les valeurs de α et β ci-dessus, des nombres s'écartant peu d'une valeur moyenne. On trouve effectivement

$$\frac{m\alpha\beta(1+\beta)}{1-\beta} f^{++}_{\mathrm{Cu}} = (3{,}05 \pm 0{,}14).10^{-3}.$$

On a déjà [2] calculé la dissociation de l'acétate de cuivre, mais à partir de mesures de forces électromotrices de piles de concentration : $CuAc_2$ contre $BaAc_2$, en supposant ce dernier sel totalement dissocié, Aditya trouve les constantes 0,125 et 0,004 nettement plus grandes que les nôtres. L'écart peut s'expliquer par la différence des températures, les mesures de forces électromotrices étant toutes ramenées à 30°.

Tableau des résultats.

m	0,0002	0,002	0,005	0,010	0,05	0,08	0,15	0,20	0,30	0,366
Λ	48,55	35,9	30,1	25,4	15,4	12,4	9,3	7,8	6,12	5,3
α	1	0,99	0,970	0,945	0,81	0,75	0,68	0,65	0,62	0,60
β	0,90	0,56	0,417	0,31	0,15	0,10	0,05	0,02	0	0
$K_2.10^3$..	3	2,9	3,2	3,2	3	–	–	–	–	–

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la densité et la température de fusion des carbures saturés normaux.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans une Note précédente nous avons donné deux formules qui permettent de calculer les températures de fusion F des carbures saturés normaux et qui conduisent à une température de convergence égale à 411°K ou 138°C.

---

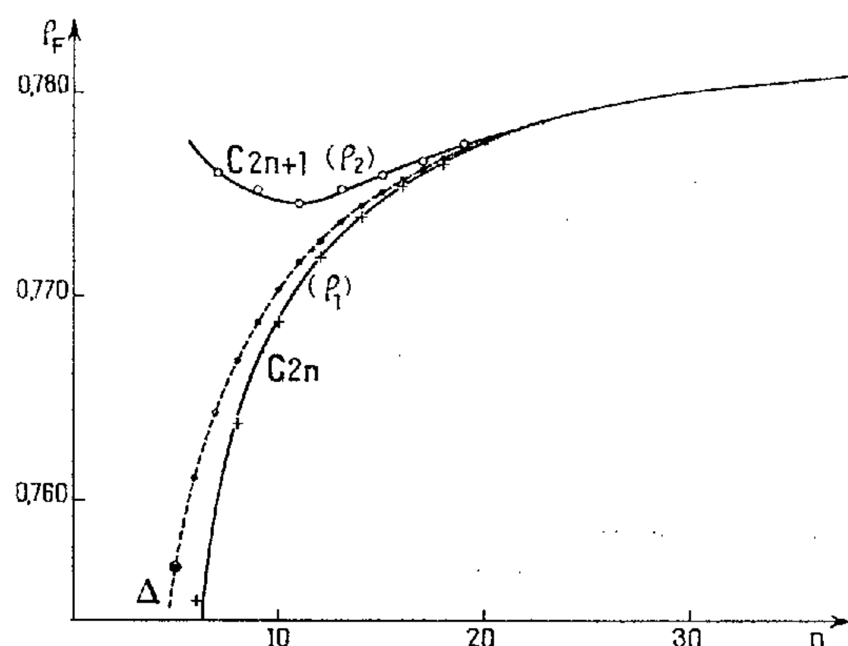
(2) S. C. Sircar, S. Aditza, B. Prasad, *J. Ind. Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 633.

(*) Séance du 21 février 1955.

D'autres considérations conduisent à une relation analogue qui donne un résultat très voisin.

Nous avons montré (1) que l'on obtenait le volume molaire liquide d'un carbure saturé normal au point de fusion à partir de la relation $V_n = 17,87n + 6$ lorsque n était suffisamment grand ($n > 15$).

Si, pour toute valeur de n, le volume molaire était donné par la relation d'addition précédente, la densité Δ du composé normal en C_n aurait pour expression : $\Delta = PM/V_n = (14,026n + 2,016)/(17,87n + 6)$.



Si, dans un système de coordonnées rectangulaires, on trace les courbes représentant les densités de carbures saturés normaux à l'état liquide, *au point de fusion*, en fonction de n, on obtient deux courbes ρ_1 et ρ_2 correspondant aux carbures d'ordres pair et impair, situées de part et d'autre de la courbe Δ.

L'équation générale de ces courbes pour $n > 7$ est :

$$(1)\qquad \rho = \Delta + \frac{a}{2^{\frac{n}{2}}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a = -0,0496 & \text{pour } n \text{ pair,} \\ a = +0,1403 & \text{pour } n \text{ impair.} \end{cases}$$

Dans le tableau I, à côté des valeurs des densités ainsi calculées, figurent les valeurs expérimentales données ci-dessous :

n.	T° K.	ρ_F obs.	ρ_F cal.	Δ.
8.....	216,4	0,7637	0,7637	0,7668
12.....	263,5	0,7719	0,7719	0,7727
15.....	283,2	0,7758	0,7758	0,7750
18.....	301	0,7764	0,7765	0,7766
20.....	310	0,7774	0,7774	0,7774

Quand il s'agit de carbures saturés normaux de *terme élevé*, les courbes qui représentent la variation de la densité ρ_F du composé liquide deviennent des

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1776.

segments de droite quand on approche de la température de fusion et le coefficient angulaire $(d\rho/dt)_F$ de chacune d'elles, garde une valeur constante dans un assez large intervalle de température au voisinage du point de fusion.

En admettant, par *hypothèse*, que la variation de la densité par rapport à la température du liquide surfondu, garde cette valeur jusqu'au zéro absolu, on a

$$(2) \qquad \rho_0 - \rho_F = F\left(\frac{d\rho}{dt}\right) \qquad \text{ou} \qquad F = \frac{\rho_0 - \rho_F}{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F}.$$

Connaissant F, ρ_F et $(d\rho/dt)_F$, on peut calculer ρ_0 et par suite le volume molaire du composé maintenu surfondu à 0° K.

ρ_F est donné par la relation (1). Nous avons vu, d'autre part, que :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_F = 0{,}000582 + \frac{0{,}00159}{n}.$$

On trouve alors que $V_0 = 13{,}725n + 13$ (13,725 représentant le volume molaire de CH_2 à 0° K). Dans ces conditions

$$\rho_0 = \frac{14{,}026n + 2{,}016}{13{,}725n + 13}.$$

Ces valeurs : 13,725 et 13 sont très sensiblement celles que trouve Biltz expérimentalement (13,68 pour CH_2 ; 12,9 pour la constante d'additivité) pour les composés solides à 0° K.

Ainsi, pour les longues chaînes normales, tout se passe comme si l'accroissement de densité $(\Delta\rho)_l$ du corps, *se refroidissant de la température de fusion à 0° K, à l'état surfondu*, était égal à l'accroissement brusque de la densité $(\Delta\rho)_{l-s}$ qui accompagne le passage de l'état liquide à l'état solide, augmenté de celui de la densité $(\Delta\rho)_s$ du composé solide passant de sa température de fusion au zéro absolu, $(\Delta\rho)_l = (\Delta\rho)_{l-s} + (\Delta\rho)_s$.

Si l'on applique la relation (2) au calcul des températures de fusion, on a, pour n suffisamment grand, des valeurs qui coïncident avec les valeurs expérimentales ainsi qu'il résulte de l'examen du tableau ci-dessous :

n.	15.	16.	20.	28.	30.	33.	35.	40.	43.	60.
F obs..........	283	291	310,2	334-35	339	344-45	348	354-55	357-58	372-75
F Cal..........	283	291	310,5	335	339	344,9	348	355	358,4	372

Finalement, on trouve une température de convergence :

$$T = \frac{(\rho_0 - \rho_F)_{n=\infty}}{\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{n=\infty}} = \frac{14{,}026}{0{,}000582}\left[\frac{1}{13{,}725} - \frac{1}{17{,}87}\right] = 408° \text{ K } (135° \text{ C})$$

égale à celle que donnaient les deux relations que nous avons exprimées dans la Note précédente.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du solvant sur le pouvoir rotatoire des sucres. Cas de l'alcool méthylique.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Raoul Combes.

La présence d'alcool méthylique diminue la vitesse de mutarotation du glucose, du fructose, du galactose et du maltose et modifie leurs pouvoirs rotatoires limites dans un sens qui dépend du sucre étudié. L'amplitude du phénomène est, dans tous les cas, fonction croissante de la concentration en alcool.

On a maintes fois signalé l'influence du solvant sur le pouvoir rotatoire des corps, oses et osides notamment, actifs en solution sur la lumière polarisée; mais les données relatives à cette action semblent peu nombreuses et assez fragmentaires.

Les nombres indiqués par Hudson et Yanovsky [1] pour le pouvoir rotatoire du glucose, du fructose, du galactose, du maltose en présence d'alcool ne concernent que les solutions fortement concentrées en alcool éthylique (avec une seule indication pour le fructose dans l'alcool méthylique) et présentent une anomalie relativement au galactose pour lequel une dose d'alcool de 60 % abaisserait le pouvoir rotatoire plus que ne le ferait une proportion plus forte, 80 %. Quant aux résultats obtenus par Grossmann et Bloch [2] pour l'action de l'acide formique et de la pyridine, il semble difficile de les interpréter par une simple transformation isomérique des formes α et β des sucres.

Nous avons repris méthodiquement l'étude de l'action des alcools méthylique, éthylique, propylique, isopropylique sur la mutarotation et sur le pouvoir rotatoire limite du glucose, du fructose, du galactose et du maltose et nous donnons ici les résultats obtenus avec l'alcool méthylique. Nous avons vérifié, d'une part, que, pour des teneurs en sucre comprises entre 0,5 et 8 g % et des richesses en alcool variant de 0 à 50 %, les pouvoirs rotatoires limites sont indépendants de la concentration du sucre; d'autre part, que la présence d'alcool ne modifie pas la loi mathématique du phénomène, qui reste une réaction du premier ordre.

Nous indiquons, dans les tableaux ci-après, quelques nombres permettant d'apprécier, pour les différents sucres, les variations, en fonction de la concentration en alcool, du pouvoir rotatoire limite et du temps nécessaire pour que l'équilibre optique soit atteint. Sauf indication contraire, la première mesure (temps O) est faite 10 mn après le début de la dissolution.

---

(1) Browne et Zerban, *Sugar Analysis*, p. 274.

(2) *Loc. cit.*, p. 288.

A. — *Glucose* 2 g % ; $t = 18°$.

Temps (en 1/2 h).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
0........	97,8	102,3	105,1	107,2	109,1
1........	78,7	84,8	88,7	91,3	94,5
2........	63,5	69,9	73,8	76,9	81,0
4........	56,3	61,0	64,8	68,1	71,1
6........	54,0	57,2	60,8	63,8	69,3
12........	52,6	54,8	57,1	59,4	64,1
48........	52,5	53,7	55,9	58,4	60,8

B. — *Fructose* 2 g % ; $t = 17°$.

Temps (en mn).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.	95 %.
6.......	−102,4	−106,8	−108,8	−114,0	−120,0	−
10.......	− 95,5	− 98,5	−103,3	−108,2	−109,3	−128,5
20.......	− 92,2	− 95,2	− 96,1	− 98,3	− 98,8	−117,2
40.......	− 91,0	− 92,8	− 88,1	− 86,9	− 86,5	−106,0
60.......	− 90,5	− 90,0	− 85,2	− 82,3	− 76,3	− 96,3
240.......	− 90,5	− 86,9	− 84,5	− 81,5	− 74,0	− 67,5

C. *Galactose* 1,5 g % ; $t = 18°$.

Temps (en 1/2 h).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.
0........	123,0	125,2	129,3	136,0
1........	105,1	108,1	113,1	121,4
2........	95,8	96,6	99,5	109,2
4........	84,2	88,0	92,2	93,6
12........	80,3	78,1	80,0	81,3
48........	80,3	77,5	75,8	73,9

D. — *Maltose* 2 g % ; $t = 18°$.

Temps (en 1/2 h).	Pouvoir rotatoire dans l'alcool méthylique à 0 %.	20 %.	40 %.	60 %.
0........	111,3	110,6	108,3	−
1........	115,4	113,7	110,5	107,2
2........	117,9	115,8	111,9	110,5
4........	121,5	118,3	114,1	112,8
16........	126,2	124,0	120,3	118,0
48........	130,4	128,6	126,7	123,2

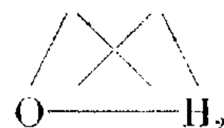
Deux faits ressortent nettement des tableaux ci-dessus : 1° pour les quatre sucres examinés, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre optique est fonction croissante de la concentration de l'alcool; 2° le pouvoir rotatoire

limite est déplacé dans un sens qui dépend du sucre étudié : sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, sens des arcs décroissants pour le galactose et le maltose; mais, *pour le galactose aussi bien que pour les trois autres sucres*, ce déplacement augmente progressivement avec la richesse alcoolique des liqueurs.

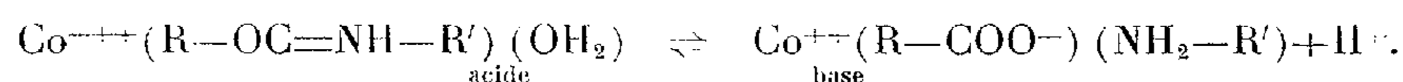
CHIMIE THÉORIQUE. — *Énergie d'activation de la réaction et spécificité de l'ion métallique actif du catalyseur*. Note de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note (1) j'ai considéré l'hydrolyse de la liaison peptidique d'une molécule de glycylglycine comme étant due au potentiel d'oxydo-réduction du couple $Co^{++} = Co^{+++} + e^-$ soit : $E_0 = -1,84$, le potentiel redox résultant du passage de cobaltamine divalente à trivalente étant faible : $E = -0,1$. Le potentiel d'oxydo-réduction responsable de la réaction catalytique d'hydrolyse de la liaison peptidique est donc exactement de : $E_0 = -1,74$ eV.

Synthèse des peptides. — Considérons la réaction inverse; la polymérisation de deux molécules de glycocolle en une molécule de glycylglycine. L'ion Co^{++} peut former avec les dipôles $^+NH_3-CH_2-COO^-$ des liaisons électrovalentes $COO^- Co^{++}$. Nous pouvons imaginer que le groupement $^+NH^3$ d'une molécule puisse être attiré suffisamment près du groupement COO^- de la molécule voisine pour que Co^{++} fortement réducteur, arrache un proton à $^+NH_3$ avec formation d'une liaison covalente chélatée $Co^{+++}\langle^{NH_2}_{-OOC}$. Après arrachement du proton sur le groupe amino, la première molécule de glycocolle se trouve alcalinisée par rapport à la seconde et la chélation ayant étiré les liaisons, quatre groupes d'atomes vont se trouver en présence O=C—N. L'atome N



étant devenu plus négatif, après que le complexe soit passé de l'état cobalteux à l'état cobaltique, peut se lier à C. La liaison entre C et N rompt la liaison covalente entre N et l'ion central, mais Co^{+++} étant oxydant redonne à N le proton arraché, d'où formation de la liaison $^-O-C=N^+H$. La réaction peut être exprimée par une relation d'équilibre suivant la théorie acide-base de Brönsted :



$$\underset{\text{acide}}{Co^{+++}(R-OC=NH-R')(OH_2)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{Co^{++}(R-COO^-)(NH_2-R')} + H^+.$$

L'ion central sert donc de transporteur d'ion H^+, c'est l'arrachement du proton du substrat avec une énergie correspondant au potentiel d'oxydo-

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 778.

réduction du couple : $Co^{++} + H^{+} = Co^{+++} + H$, ce potentiel est alors positif et (en tenant compte de ce que nous avons dit au début) égal à $E_0 = 1,94$ eV, qui compense l'énergie d'activation nécessaire pour la réaction. L'action du métal des enzymes à ion métallique actif n'est donc pas seulement la formation de complexe enzyme-substrat mais à l'intérieur du complexe il joue le rôle de transporteur de proton ou d'électrons comme le fait le coenzyme des enzymes protéiques sans métal. Dans certains cas un ion métallique non oxydable comme Zn^{++} ou Mg^{++} peut être associé dans l'enzyme à —SH où la cystéine joue le rôle de transporteur, de même lorsque l'ion trivalent forme des complexes très instables (Ex : manganèse). Pour tous ces enzymes à ion métallique actif le potentiel d'oxydoréduction correspondant au transfert de charge est beaucoup plus grand en valeur absolue, que pour les enzymes purement protéiques. Certaines catalyses biologiques peuvent être obtenues *in vitro* par ion d'un métal spécifique même en l'absence d'enzyme.

Décarboxylation de l'histidine en l'absence d'enzyme. — On a pu réaliser expérimentalement la décarboxylation de différents substrats en l'absence d'enzyme. Ainsi l'histidine peut être décarboxylée par la seule action de l'ion Co^{++} libre ([2]). L'histidine forme avec Co^{++} un complexe qui présente un moment magnétique de 4,4 magnétons de Bohr, correspondant aux trois électrons impairs de Co^{++}. Ce complexe histidino-cobalteux est donc ionique. Après oxygénation le complexe devient diamagnétique, ce qui indique qu'il est alors covalent.

L'histidine donne également des complexes avec Ni^{++}, Cu^{++} et Fe^{++} mais avec aucun d'eux il n'y a réaction de décarboxylation. Avec les deux premiers il y a sans doute formation de complexes plans chélatés stables qui ne peuvent être oxydés. Avec le fer il se forme un complexe octaédrique, après oxygénation l'ion central devient ferrique, mais l'ion se dissocie du complexe sans qu'il y ait réaction catalytique. D'après ce que j'ai pu déduire de l'étude théorique que j'ai faite sur d'autres substrats (Ex : glycylglycine) je pense que si la réaction catalytique n'a pas lieu alors qu'il y a transfert de charge (passage de l'état ferreux à l'état ferrique) c'est parce que le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Fe^{++} = Fe^{+++} + e^{-}$ est trop élevé : $E_0 = -0,771$. En effet la chaleur de formation du complexe activé qui est le complexe oxygéné est de : $\Delta H = -38,2$ K calories, dans le passage du complexe ionique au complexe activé $\Delta S = 0$ d'où $\Delta H = \Delta F = -38,2$ K calories. Cette énergie libre d'activation ne peut être compensée que par un couple présentant un potentiel d'oxydo-réduction au plus égal à : $-38\,200/23\,000 = -1,66$ eV. L'ion libre Co^{++} qui est réducteur à l'état bivalent (ce qui n'est pas le cas pour Cu^{++} et Ni^{++}) et dont le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Co^{++} = Co^{+++} + e^{-}$

([2]) HEARON, *Federation Proc.*, 6, 1947, p. 260.

est : $E_0 = -1,84$ tel que $-1,84 < -1,66$ peut permettre la décarboxylation de l'histidine.

Les hypothèses que j'ai faites sur la glycylglycine au point de vue du potentiel d'oxydo-réduction du couple activateur paraissent se vérifier pour la réaction catalytique dans le cas de l'histidine.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *La réaction du tétroxyde d'osmium et de l'iodure de potassium en solution aqueuse.* Note de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Dans le mélange neutre de solutions d'iodure de K et d'acide osmique, il se développe une coloration jaune et ce mélange a des propriétés histochimiques différentes de la solution d'acide osmique (1).

Ruff et Mugdan (2) avaient étudié ce mélange et, plus tard, Orlow (3). Celui-ci confirme la présence d'iode en milieu acide et ne signale, en milieu neutre, que la couleur jaune sans aucun phénomène chimique.

J'ai repris l'étude de ce qui se passe en milieu neutre parce que c'est en milieu neutre qu'apparaissent les propriétés histochimiques intéressantes. J'ai employé la méthode des variations continues appliquée à l'absorption lumineuse (4), complétée par l'examen spectral des solutions dans l'ultraviolet. Toutes les opérations ont été faites avec les plus grands soins de propreté, la plus petite trace d'impureté déclenchant une réduction progressive de OsO_4.

L'étude des variations continues a été faite avec le spectrophotomètre électronique, et dans la région de 3 800 à 4 100 Å, région où le nombre donnant la densité d'absorption du mélange est nettement supérieur à celui des deux constituants.

J'ai centré l'étude autour de la solution de OsO_4 à 2 %, utilisée en micrographie et j'ai fait varier la dilution de IK et de cette solution :

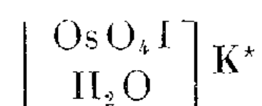
A. Lorsque la dilution de IK est supérieure ou égale à celle de OsO_4 ;

a. le mélange est jaune ;

b. les solutions sont stables et ne renferment pas d'iode libre ;

c. la courbe des écarts à la loi d'additivité fait apparaître un complexe dont la formule est donnée par le mélange maximum (4) des solutions équimoléculaires et qui correspond à une molécule de OsO_4 pour 1 mol de IK.

On pourrait assigner au complexe le schéma suivant correspondant à la systématique de Werner :



$$\begin{bmatrix} OsO_4I \\ H_2O \end{bmatrix} K^+$$

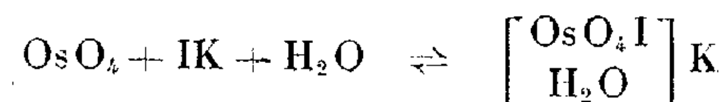
(1) C. Champy, *J. Anat.*, 4, 1913.

(2) *J. prakt. Chem.*, 2, 1898, p. 143-148.

(3) *Chem. Z.*, 31, 1907, p. 1063.

(4) P. Job, *Ann. Chim.*, 10e série, 9, 1928.

La réaction est incomplète : l'examen des spectres dans l'ultraviolet révèle la présence des bandes de OsO_4 en solution aqueuse qui persistent non déplacées mais moins absorbantes. Il semble en résulter l'équilibre suivant :



$$OsO_4 + IK + H_2O \rightleftharpoons \begin{bmatrix} OsO_4I \\ H_2O \end{bmatrix} K$$

Le complexe est imparfait.

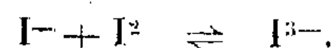
B. Lorsque la dilution de IK est inférieure à celle de OsO_4 :

a. le mélange est brun acajou (couleur de l'ion I_3) et le spectre complet dans l'ultraviolet révèle la présence de cet ion caractérisée par deux larges bandes d'absorption ;

b. les solutions sont instables et toute mesure devient impossible pour un mélange très riche en IK. L'instabilité est vraisemblablement due au dégagement lent et continu de l'iode qui cette fois est décelé à l'état de traces ;

c. l'étude des variations continues donne toujours un écart à la loi d'additivité ce qui laisse subsister l'hypothèse du complexe. De plus, les applications histologiques restent inchangées.

En définitive, OsO_4 provoque une libération d'iode, cet iode s'engage avec OsO_4 dans certaines proportions, pour former le complexe. Au-delà de ces proportions, l'iode en excès s'associe pour former I_3 suivant la relation



$$I^- + I^2 \rightleftharpoons I^{3-}.$$

Remarque de M. C. CHAMPY *sur la Note précédente.*

Si j'ai présenté cette Note de Chimie pure, c'est qu'elle présente un grand intérêt pour les cytologistes. En effet, les réactions histochimiques du mélange $OsO_4 + KI$ sont totalement différentes de celles de OsO_4 pur. Au lieu d'une coloration des graisses (comme on sait par oxydation des doubles liaisons), on observe une coloration très fine des corps à fonction phénolique et notamment de l'adrénaline chez les animaux, des tannoïdes chez les Végétaux.

En tous cas, la réaction est extrêmement sensible et permet de déceler par exemple les tannoïdes dès le réseau de Golgi du méristème qui va former des vacuoles à tannoïdes et l'adrénaline dans les plus fines terminaisons nerveuses.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène. Spectres d'absorption infrarouge des tungstates précipités à différents* pH. Note de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'analyse des tungstates purpuréocobaltiques précipités à différents pH et l'étude de leur spectre d'absorption infrarouge permettent de proposer le paratungstate purpuréocobaltique comme forme de dosage gravimétrique du tungstène.

Dans une étude générale des gravimétries du tungstène, nous avons pu nous rendre compte qu'il existe peu de méthodes satisfaisantes. Certains réactifs organiques conduisent à d'assez bons résultats, mais tous les dosages qui les utilisent se terminent par la pesée sous forme de WO_3. La précipitation sous forme de tungstate minéral, quand elle est quantitative, peut servir aux séparations mais ne convient pas au dosage pondéral car le poids du précipité recueilli n'est pas reproductible. C'est le cas du tungstate de plomb.

Nous proposons d'utiliser la précipitation sous forme de tungstate purpuréocobaltique. En effet, une solution aqueuse saturée de chlorure purpuréocobaltique $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ ajoutée à une solution aqueuse de tungstate alcalin de pH inférieur à 7 fournit à froid, un précipité rose, se déposant bien, et quantitatif. La composition de ce précipité, comme celle des autres tungstates minéraux varie avec le pH du milieu où s'opère la précipitation. Une étude systématique de la composition du précipité en fonction du pH peut être schématisée de la façon suivante :

pH 2 à 3,1, composition constante : $4\,WO_3.X_2O$ (métatungstate);

pH 3,9 à 4,5, composition constante : $3\,WO_3.X_2O$ (tritungstate);

pH 5,1 à 6,8, composition constante : $2,4\,WO_3.X_2O$ (paratungstate);

pH supérieur à 8 en milieu alcoolique : $WO_3.X_2O$ (tungstate normal), X_2 représente ici le cation $[CoCl(NH_3)_5]$.

Les résultats des analyses de cobalt et d'ammoniac contenus dans ces précipités sont assez imprécis à cause de la forte proportion de tungstène entrant dans ces composés. Afin de les confirmer nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge entre 6 et 15 μ, puis entre 15 et 25 μ, par la méthode des poudres, des précipités obtenus aux différents pH.

Afin d'identifier ces spectres, nous avons également préparé les tungstates de sodium, potassium et baryum correspondants et enregistré leur spectre dans les mêmes conditions. Nous avons dû également enregistrer ceux de WO_3 et des deux acides tungstiques précipités par acidification des solutions de tungstate de sodium. L'examen des spectres des tungstates purpuréocobaltiques met en évidence trois catégories de spectres. Seuls le métatungstate, le paratungstate et le tungstate normal possèdent des spectres différents et caractéristiques. De plus, les spectres des précipités préparés entre pH 3,5 et 4,5 montrent nettement que ce sont toujours des mélanges (en proportion constante) de méta- et de paratungstate purpuréocobaltiques. Ces résultats portant sur des solides sont en accord avec ceux de P. Souchay (1) sur les solutions de tungstate de sodium acidifiées. Suivant les notations de cet auteur, nous appellerons ψ-métatungstates les précipités obtenus à froid au-dessous de pH 3,1 et paratungstates-A ceux qui sont préparés à froid entre pH 5 et 7.

---

(1) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 61.

Les spectres des ψ-métatungstates et des paratungstates-A entre 6 et 15 μ présentent la même allure : ils montrent au-dessous de 870 cm^{-1} une très forte absorption et les bandes, assez larges surtout pour les paratungstates, sont difficiles à pointer. Par contre dans la région 930-965 cm^{-1} les spectres sont caractérisés par une bande forte et bien marquée permettant de distinguer facilement les deux catégories de tungstates. Le spectre du tungstate normal est analogue à celui du tungstate de sodium WO_4Na_2 déjà étudié (J. Lecomte et C. Duval) [2].

Les bandes relevées sur les spectres sont réunies sur le tableau suivant :

Métat. purpuréo...	795 (F)	890 (m)			950 (F)	962 (f)
Métat. Na, K, Ba..	782 (F)	893 (m)			950 (F)	
Parat. A. purpuréo.	806 (TF)	873-886 (m)		940 (F)		
Parat. A. Na, K, Ba.	808 (TF)	871-888 (m)		935 ou 940 (F)		
WO_3............	770 (large)	820-830-871 (f)	920 (f)			
WO_3 hyd. (blanc)..		893 (aF)				962 (aF)
WO_3 hyd. (jaune).				940 (tf)		1005 (aF)
T. normal purpuréo.........	826,5 (TF)	891,5 (f)		929 (f)		
WO_4Na_2, WO_4K_2.	824-832 (TF)	855 (m)		930 (f)		

On retrouve souvent la bande à 960 cm^{-1} dans le spectre des méta-tungstates : quand on acidifie la solution de tungstate alcalin, il peut précipiter une faible quantité d'acide tungstique blanc. Dans le cas des précipités obtenus à pH 4, les deux bandes à 940 cm^{-1} et à 950 cm^{-1} apparaissent nettement séparées sur les spectres. L'étude des spectres entre 15 et 25 μ est en cours.

Les résultats précédents montrent qu'on ne peut utiliser comme forme de pesée que le paratungstate et le métatungstate. L'étude thermogravimétrique du paratungstate, confirmant sa composition montre qu'il est stable jusqu'à 80°. La courbe de thermolyse montre qu'il se décompose jusqu'à 500° environ. De 500 à 790° s'étend un palier horizontal correspondant au mélange des oxydes de cobalt et de tungstène. Des séries d'isothermes à 50, 55, 60, 65 et 80° montrent que le précipité peut être séché sans inconvénient pendant 1 h à 70°. Il se prête très bien à la technique des dosages automatiques. Le facteur analytique est $F_{para} = 0,741$ pour WO_3. L'erreur est de $\pm 0,6\%$. Le précipité peut être dissous dans l'ammoniaque pour être utilisé en colorimétrie. La précipitation sous forme de métatungstate a l'avantage de pouvoir se faire en présence de fer. Cependant, différentes causes d'erreur rendent cette forme de dosage moins recommandable. Les modes opératoires et les résultats numériques paraîtront dans un mémoire plus détaillé.

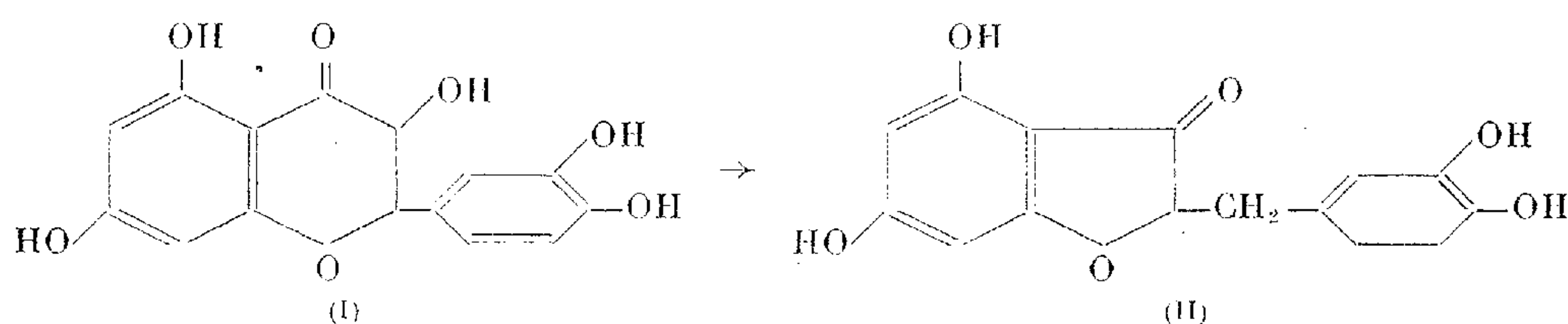
---

(2) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 249.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des agents alcalins sur la quercétine.* Note (*) de MM. **Georges Zwingelstein** et **Jacques Jouanneteau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par traitement à la potasse, la quercétine est transformée en un corps qui semble être une penta-hydroxy-benzyl-coumaranone.

Au cours d'une récente communication, nous avons pu montrer, en collaboration avec C. Mentzer, (1), que la taxifoline (I) (2), traitée à chaud par une solution aqueuse de potasse, se transforme en tétra-hydroxy-4.6.3'.4' benzyl-2 coumaranone-3 (II) (3).



Une technique analogue appliquée à la quercétine $C_{15}H_{10}O_7$ aboutit à un mélange de corps d'où nous avons pu isoler un composé incolore, de formule brute $C_{15}H_{12}O_7$ dont la préparation et les propriétés chimiques sont les suivantes :

On dissout 4 g de quercétine, F 320° C λ_{max} à 375 et à 256 mμ ($E^{1\%}_{1\,cm}$ à 375 mμ = 1450 et $E^{1\%}_{1\,cm}$ à 256 mμ = 1400 dans l'alcool), dans 500 cm³ d'eau contenant 40 g de potasse. La solution est amenée par chauffage à 90° C, puis maintenue à cette température pendant 5 mn sous courant d'azote. On arrête le chauffage, on refroidit la solution puis on l'acidifie jusqu'à pH 3-4 au moyen d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est alors abandonné 4 h à la glacière. Par filtration, on récupère ainsi 1 g de quercétine non transformée. Le filtrat est additionné de 90 g de chlorure de sodium que l'on dissout par agitation, puis cette solution est extraite à l'acétate d'éthyle ou à l'éther sulfurique sans peroxydes. Les extraits éthérés évaporés sous vide fournissent 1,5 g de résidu blanc. Ce solide est redissous dans le minimum d'eau à l'ébullition et abandonné à la cristallisation à + 4°. On obtient ainsi 400 à 500 mg de fines aiguilles blanches qui, après recristallisations successives dans l'eau, ont un point de fusion de 241° C au bloc Maquenne (point de fusion instantanée).

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) J. Jouanneteau, G. Zwingelstein et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1514.

(2) Préparée selon J. C. Pew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3031.

(3) T. A. Geissman et H. Lischner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3001.

Ces cristaux présentent les caractéristiques suivantes : spectre d'absorption ultraviolet : λ_{max} 287 mμ dans l'alcool ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ 800), inflexion à 315 mμ, ils sont solubles dans l'alcool, l'eau, l'acétate d'éthyle et insolubles dans le benzène, l'éther de pétrole, ils ne donnent pas de coloration avec le réactif magnésium-acide chlorhydrique.

Le produit cristallisé ainsi obtenu, séché sous grand vide (10^{-3} mm de Hg), donne une perte de poids de 2,96 % (théorie : 2,87 % pour $C_{15}H_{12}O_7$, 0,5 H_2O).

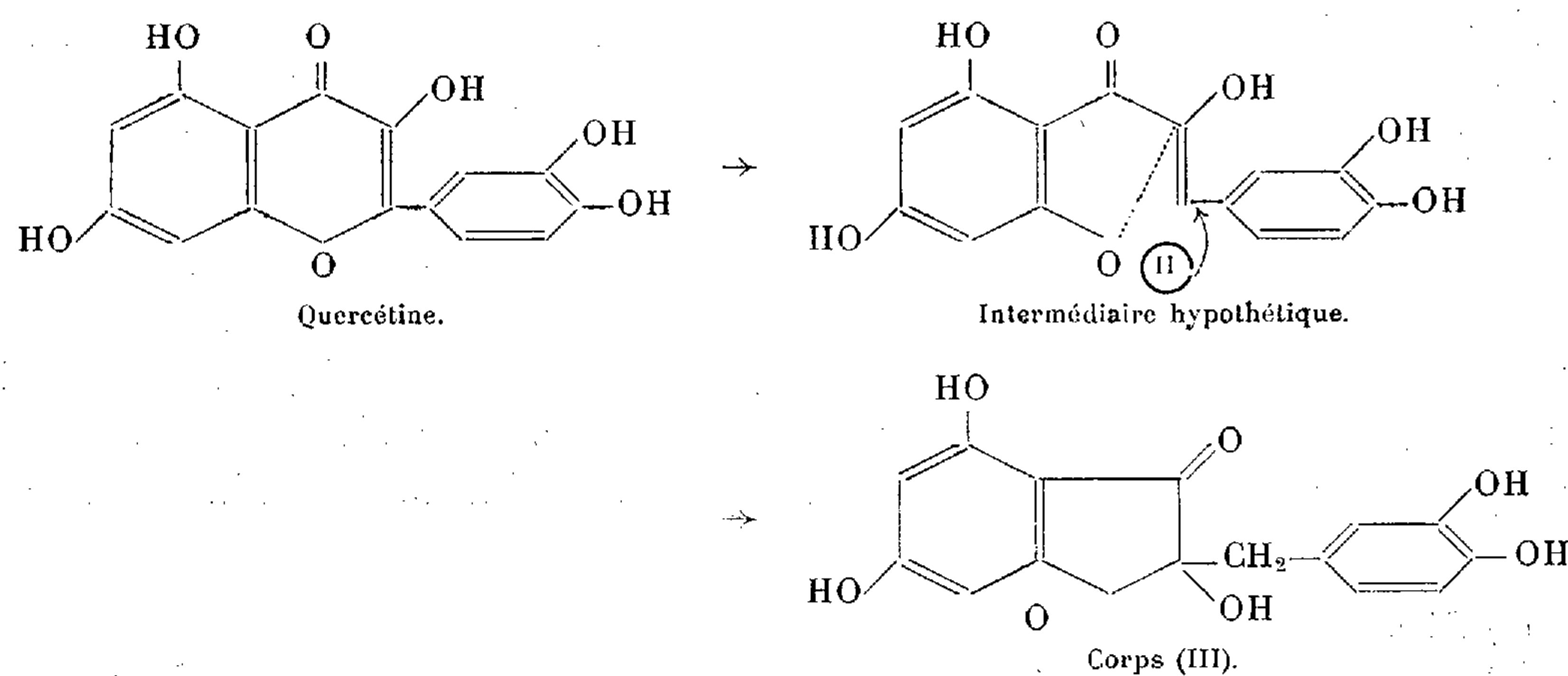
Analyse : $C_{15}H_{12}O_7$, 0,5 H_2O ; calculé %, C 57,5 ; H 4,18 ; trouvé %, C 57,55, 57,60 ; H 4,29, 4,59.

Par acétylation dans un mélange pyridine-anhydride acétique pendant 3 h à 100° C, on obtient un dérivé penta-acétylé blanc ($C_{29}H_{22}O_{12}$) qui, recristallisé dans l'alcool éthylique, donne des aiguilles blanches de F 174-176° C. Par chromatographie de ces cristaux dissous dans le benzène, sur de l'alumine traitée à l'acide chlorhydrique et séchée à 200° C, on élimine un certain nombre d'impuretés et la fraction principale cristallise dans l'alcool en cristaux blancs de F 181° C. (Nous avons vérifié en chromatographiant un mélange des acétates de taxifoline, de tétrahydroxy-4.6.3'.4' benzyl-2 coumaranone-3 et de quercétine que cette technique permet leur séparation et n'entraîne pas de modification de ces produits.)

Les cristaux obtenus présentent les caractéristiques suivantes : spectre d'absorption ultraviolet : λ_{max} 318 mμ dans l'alcool ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ 600), inflexion à 320 mμ.

Analyse : $C_{25}H_{22}O_{12}$, calculé %, C 58,36 ; H 4,31 ; trouvé %, C 58,70 ; H 4,30.

D'après nos connaissances actuelles sur les transpositions moléculaires dans cette série hétérocyclique, ce nouveau composé est probablement de la pentahydroxy-2.4.6.3'.4' benzyl-2 coumaranone (III) qui a dû se former par suite d'une oxydoréduction ([4]) suivie d'une régression de cycle, conformément au mécanisme suivant :



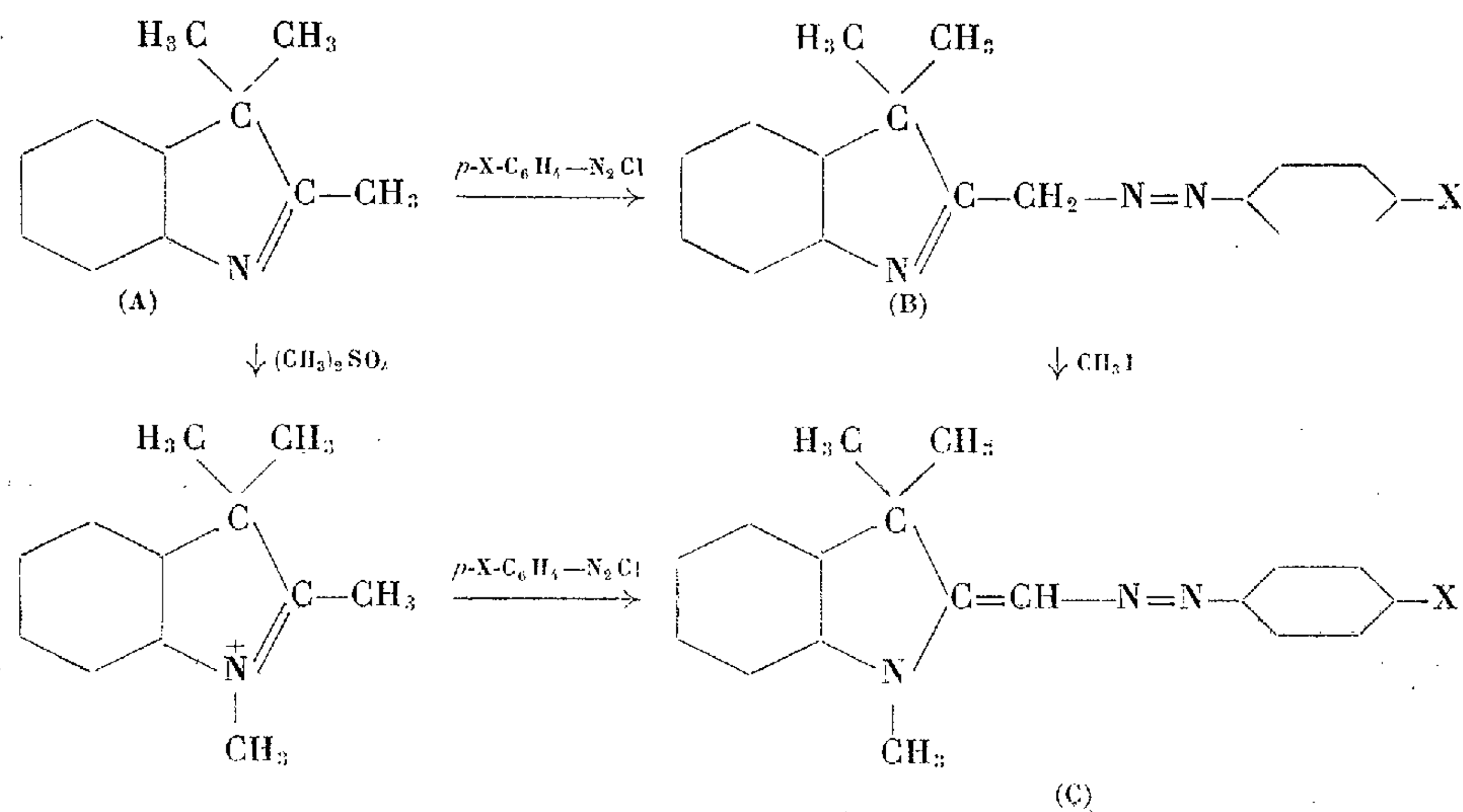
([4]) Le produit d'oxydation correspondant n'a pas encore pu être isolé jusqu'ici.

Seule, la synthèse totale du corps en question par une méthode connue permettra de vérifier définitivement cette hypothèse. Une telle synthèse est actuellement en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Colorants azoïques dérivés de la triméthyl-2.3.3-indolénine*. Note de MM. **François Gault** et **Henri Wahl**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous a montré que le chlorure de p-nitrophényl-diazonium se fixe sur le groupe méthyle du méthyl-2-benzothiazole en formant un mélange de mono et de disazoïque ([1]). Il était intéressant de savoir si d'autres hétérocycles possédant en α de l'azote un groupe méthyle réactif présentaient les mêmes réactions.

Les essais que nous rapportons ont trait à la triméthyl-indolénine dont l'analogie avec le méthylbenzothiazole est bien connue. Effectivement, en mélangeant des proportions moléculaires de cette base (A) dissoute dans l'acide acétique avec le diazoïque de la p-nitraniline préparé selon les méthodes classiques (pH 2 environ), on observe la formation très rapide d'un colorant rouge. Ce produit est le chlorhydrate d'une base (B) qu'on obtient facilement par action de l'ammoniaque ($X = NO_2$). Recristallisée dans l'alcool, elle forme des bâtonnets rouge violacé à reflets bleus, de point de fusion 236°, dont la composition, donnée par l'analyse, correspond à la formule $C_{17}H_{16}N_4O_2$ (PM = 308), qui est celle d'un monoazoïque (C = 66,47 % ; H = 5,48 % ; N = 18,14 % ; Calc. : C = 66,23 % ; H = 5,19 % ; N = 18,18 %).



([1]) Pierrot et Wahl, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1049; cf. *ibid.*, 240, 1955, p. 879.

Par analogie avec le cas du méthylbenzothiazole, on pouvait penser que le groupe azoïque était fixé sur le groupe méthyle en α de l'azote. Effectivement, en chauffant le produit (B) en tube scellé, avec un excès d'iodure de méthyle à 100°, nous avons obtenu un sel, qui a été transformé en base (C), cristallisée dans l'alcool ($X = NO_2$). PF = 185°. (N = 17,14 % ; Calc. : N = 17,39 %).

Cette base se montre identique au produit (D) ($X = NO_2$ dans C) préparé d'après König et Muller [2], par copulation du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium sur le méthylsulfate de tétraméthylindoléninium et dont ces auteurs ont déterminé la structure.

La même réaction se produit avec des rendements de 60 à 90 % en remplaçant le diazoïque précédent par ceux de la *p*-chloraniline (X=Cl) et de l'aniline (X=H). La comparaison des dérivés de méthylation des monoazoïques de la *p*-chloraniline et de l'aniline avec les produits correspondants préparés d'après König et Muller montre leur identité.

X.	NO_2.		Cl.		H.	
	C.	D.	C.	D.	C.	D.
F (°C)	185	185	141,5	141,5	109	109
λ_m(mμ)	506	506	438	438	437	437
$\varepsilon.10^{-4}$	4,60	4,60	4,03	4,03	3,86	3,86

Cette réaction de copulation directe sur le groupe méthyle de la base (A) se révèle beaucoup plus rapide et plus facile que dans le cas du méthylbenzothiazole. Ceci est d'autant plus singulier qu'au contraire, en employant les sels quaternaires correspondants, les sels de diméthyl-1.2 benzothiazolium donnent immédiatement et quantitativement des disazoïques [3], alors qu'avec les sels de tétraméthylindoléninium, on n'a signalé jusqu'ici que des monoazoïques. Il y a donc une inversion dans la réactivité des bases elles-mêmes et celle de leurs sels.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les hydrazino-pyrimidines*. Note de

MM. **David Libermann** et **André Rouaix**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par simple chauffage avec l'hydrate d'hydrazine en milieu alcoolique, les thiouraciles substitués se laissent transformer en dérivés hydrazinés correspondants d'autant plus facilement que les substituants en positions 5 et 6 sont plus lourds ou plus nombreux.

L'intérêt suscité par l'étude des hydrazines hétérocycliques s'est accru depuis la découverte par Druey et Ringier [1] des propriétés hypotensives

(2) *Ber.*, 57, 1924, p. 147; König, *Ber.*, 57, 1924, p. 891.
(3) Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 248, 587, 1277.

(1) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 195.

des hydrazino-phtalazines. Étant donné le rôle important joué dans le métabolisme animal par les pyrimidines, nous avons voulu réaliser la synthèse de quelques hydrazino-pyrimidines.

A notre connaissance, les seules hydrazino-pyrimidines préparées jusqu'à présent l'ont été par Boarland et coll. (²). Ces auteurs ont obtenu l'hydrazino-2 diméthyl-4 : 6 pyrimidine ainsi que la dihydrazino-2 : 4 pyrimidine par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les dérivés chlorés correspondants. Or, la préparation et surtout la conservation de certaines chloropyrimidines pose souvent des problèmes difficiles à résoudre. Certaines mercapto-pyrimidines, telles que les thiouraciles, étant plus accessibles, nous avons étudié leur comportement vis-à-vis de l'hydrate d'hydrazine.

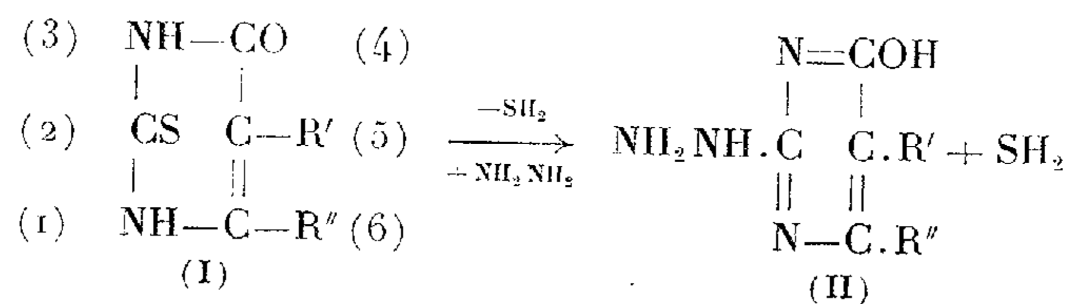
Le thio-2 uracile non substitué ne réagit pas avec l'hydrate d'hydrazine, même après 48 h de chauffage en milieu alcoolique.

Par contre, le dithio-2 : 4 uracile réagit facilement, mais un groupement seulement se trouve remplacé. Par analogie avec le comportement des dithio-uraciles vis-à-vis de l'ammoniac (³) et à cause de l'inertie du groupement mercapto dans le thio-2 uracile, nous considérons que le produit obtenu est la mercapto-2 hydrazino-4 pyrimidine.

L'inertie vis-à-vis de l'hydrazine du groupement mercapto du thio-2 uracile s'atténue par l'introduction de substituants. La vitesse de la réaction dépend non seulement de la nature du substituant, mais aussi de sa position.

Ainsi le méthyl-6 thio-2 uracile réagit péniblement avec l'hydrate d'hydrazine et fournit après un long chauffage l'hydrazino-pyrimidine correspondante avec un très faible rendement. Par contre, le méthyl-5 thio-2 uracile, après 7 h de chauffage, donne la méthyl-5 hydrazino-2 hydroxy-4 pyrimidine avec un rendement de 53 %. Le propyl-6 thio-2 uracile réagit plus vite avec l'hydrazine que le dérivé 6-méthylé, mais le rendement est encore faible, tandis que le phényl-6 ou le benzyl-6 thiouraciles, après 7 h de chauffage, se transforment en hydrazines correspondantes avec un rendement de 70 %. Enfin le méthyl-6 benzyl-5 thio-2 uracile, le triméthylène-5 : 6 et le tétraméthylène-5 : 6 thio-2 uracile fournissent après 7 h de chauffage des rendements de 75 à 80 % d'hydrazino-pyrimidines.

On peut résumer les réactions étudiées par le schéma suivant :



(²) Boarland, Mc Omie et Timms, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4691.

(³) Russel, Elion, Falco et Hitchings, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2279.

A titre d'exemple, nous décrivons la préparation de la méthyl-6 benzyl-5 hydroxy-4 hydrazino-2 pyrimidine :

On chauffe à reflux pendant 7 h 100 g de méthyl-6 benzyl-5 thio-2 uracile avec 200 cm³ d'hydrate d'hydrazine à 99 % dans 1200 cm³ d'alcool absolu. On laisse une nuit en glacière et on essore le produit cristallisé entre temps. On lave à l'alcool et on sèche. On obtient ainsi 75 g (75 %) de longues aiguilles incolores.

Les hydroxy-4 hydrazino-2 pyrimidines suivantes substituées en 5, en 6 ou aux deux endroits, ont été préparées et ont fourni des analyses tout à fait concordantes. Nous en donnons les formules, les points de fusion ou plutôt de décomposition et les rendements.

R'.	R''.	Formule.	F (déc.) (°C).	Rendement (%).
Benzyl-5	Méthyl-6	$C_{12}H_{14}ON_4$	216-217	75
Méthyl-5	H	$C_5H_8ON_4$	225	53
H	Phényl-6	$C_{10}H_{10}ON_4$	224-225	70
H	*n*-propyl-6	$C_7H_{12}ON_4$	185-186	Faible
H	Benzyl-6	$C_{11}H_{12}ON_4$	190	88
Triméthylène-5 : 6		$C_7H_{10}ON_4$	255-256	80
Tétraméthylène-5 : 6		$C_8C_{12}ON_4$	260	78

La *Mercapto-2 hydrazino-4 pyrimidine* $C_4H_6N_4S$ F 277-278° (déc.) a été préparée avec un rendement de 15 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des esters orthophosphoriques β-halogénés* (I). Note de MM. **René Hazard**, **Pierre Chabrier**, Mme **Abigaël Carayon-Gentil** et Mme **Yvonne Fiévet**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent la préparation et quelques propriétés d'esters orthophosphoriques, β-halogénés et étudient la réactivité de l'atome d'halogène dans les réactions de double décomposition.

L'introduction du radical orthophosphorylé dans différentes molécules organiques nous paraissant souhaitable, nous nous sommes proposé d'étudier des composés phosphorylés susceptibles de permettre cet apport.

Les esters orthophosphoriques halogénés de la forme $H_2PO_4(CH_2)^nX$ (I) ont été choisis, l'halogène terminal devant permettre par une réaction de double décomposition d'introduire le radical $H_2PO_4(CH_2)^n$ dans un composé organique se prêtant à cet échange. Dans cette Note nous étudierons une nouvelle voie d'accès et la mobilité de l'halogène de deux composés du type (I) dans lesquels $n = 2$; X = Cl et X = Br.

Les acides β-halogéno-éthylphosphoriques $H_2PO_4CH_2CH_2X$; X = Cl,

X = Br, sont connus. E. Fischer et E. Pfhaler (1) préparent le dérivé chloré par action de l'oxychlorure de phosphore sur le glycol. F. Zetzsche et M. Nachman (2) obtiennent le dérivé bromé en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le phosphate monoargentique. Ces techniques sont délicates et les rendements sont souvent mauvais : aussi avons-nous préféré utiliser la méthode de P. Brigl et H. Muller (3) consistant à faire agir le chlorure de l'acide diphénylphosphorique sur un composé hydroxylé en présence de pyridine et à éliminer les groupements arylés soit par hydrolyse alcaline ou acide, soit par hydrogénation catalytique.

Ester β-chloréthyldiphénylphosphorique : $ClCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$. — Cette substance s'obtient en faisant réagir en quantités équimoléculaires vers 0° le chlorure de l'acide diphénylphosphorique sur la monochlorhydrine du glycol dissoute dans un excès de pyridine. Après 24 h de contact, on élimine par filtration le chlorhydrate de pyridine formé et purifie par rectification sous vide l'ester cherché. $É_{0,5-0,1\,mm}$ 165-175°. Rdt 70 %. C'est un liquide sirupeux, incolore, soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, l'acétone et l'acide acétique, insoluble dans l'eau.

Analyse. — $C_{14}H_{14}O_4PCl$, calculé % ; P 9,92 ; Cl 11,36 ; trouvé %, P 9,80 ; Cl 11,08.

Ester β-brométhyldiphénylphosphorique : $BrCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$. — Cette substance s'obtient en opérant comme précédemment. Toutefois elle n'est pas distillable même sous 0,1 mm et se décompose lorsqu'on la chauffe. On la purifie après avoir chassé les solvants par distillation sous vide et en reprenant le résidu par l'éther qui dissout le composé à l'exclusion des impuretés qui l'accompagnent. C'est un liquide sirupeux, soluble dans les mêmes solvants que le dérivé chloré correspondant.

Analyse. — $C_{14}H_{14}O_4PBr$, calculé %, P 8,68 ; Br 22,40 ; trouvé %, P 8,45 ; Br 21,52.

L'emploi de l'une ou de l'autre de ces substances comme réactif de phosphorylation suppose d'une part la possibilité d'hydrolyse sélective des groupements phénoliques et d'autre part l'hydrolyse préférentielle de l'halogène dans l'ester β-halogénoéthylphosphorique que l'on peut considérer comme un diester mixte (phosphorique, chlorhydrique) du glycol.

Nous avons donc étudié l'action des alcalis sur les esters β-chloro et β-bromo-éthyldiphénylphosphorique en milieu hydroalcoolique (80°). L'halogène libéré a été dosé par la méthode de Charpentier-Volhard, l'acide phosphorique par la méthode de Briggs et le phénol à l'état de tribromophénol. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

(1) *Ber. dt chem. ges.*, 53, 1920, p. 1620.
(2) *Helv. Chim. Acta.*, 8, 1925, p. 943.
(3) *Ber. dt chem. ges.*, 72, 1939, p. 2121.

Ester β-chloroéthyldiphénylphosphorique.							Ester β-bromoéthyldiphénylphosphorique. Soude 2 M.			
Soude 2 M.				Soude 4 M. A 18° libéré %.						
A 20° libéré %.		A 78° libéré %.					A 20° libéré %.		A 78° libéré %.	
Phénol.	Chlore.	Phénol.	Chlore.	Phénol.	Chlore.	Temps d'hydrolyse.	Phénol.	Brome.	Phénol.	Brome
47	–	72	3,1	72	–	5 mn	31	–	75	17
54	–	78	6	85	21	15 »	46,2	1	81,7	26
60	1,3	82,7	8	87	25	30 »	54,5	5,4	–	–
65,7	2	–	36,3	–	–	2 h	60	8,9	82,4	70
72	–	–	49	–	–	4 »	–	–	–	–
–	–	–	–	–	70	6 »	–	–	–	–
–	3,5	–	–	–	–	48 »	82	20	–	–

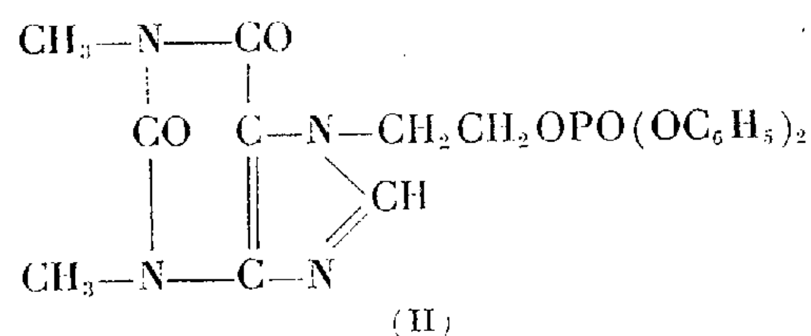
La recherche de l'acide phosphorique libre a toujours été négative. On constate à la lecture :

1° que le groupement phénolique est rapidement hydrolysé par les alcalis;

2° que dans les mêmes conditions le brome est libéré plus rapidement que le chlore.

En traitant une molécule d'ester β-chloroéthyl-diphényl-phosphorique à 15° durant 48 h, par 2 mol de soude en solution hydroalcoolique on libère le phénol et isole, après élimination du phénol, le sel de sodium de l'ester β-chloroéthylphosphorique.

En faisant agir l'ester β-bromoéthyl-diphényl-phosphorique en milieu hydroalcoolique sur la théophylline nous avons pu isoler la combinaison (II) fondant à 165°.



(II)

Analyse. — $C_{21}H_{21}O_6N_4P$, calculé %, C 53,16; H 4,43; N 11,81; P 6,54; trouvé %, C 53,63; H 4,77; N 11,2; P 6,63.

Cet ensemble de résultats montre que les esters phosphoriques β-halogénés du type $XCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$ et plus singulièrement le dérivé bromé, peuvent être utilisés, comme transporteur du radical phosphoryléthyl $—CH_2CH_2OPO(OH)_2$ dans certains composés organiques.

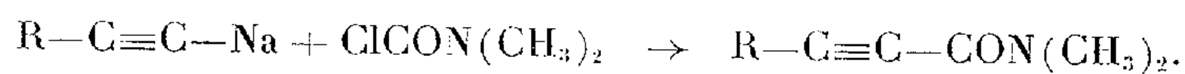
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse des amides α-acétyléniques N-disubstitués.* Note (*) de M. **Roland Epsztein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par action des chlorures de diméthylcarbamyle sur les dérivés sodés des composés contenant une ou deux fonctions acétyléniques vraies, on obtient les mono ou les diamides correspondantes.

Dans le cadre des recherches poursuivies dans notre laboratoire, il nous a paru intéressant d'étudier l'action des dérivés métalliques de ces composés sur les chlorures de carbamyle N-disubstitués. Comme nous l'espérions, ces recherches nous ont conduit à une nouvelle méthode de préparation des amides α-acétyléniques.

Signalons que, de façon générale, l'action des chlorures de carbamyle sur les composés organométalliques semble n'avoir été que très peu étudiée. En fait, à part un article de Wegler et Binder (1) décrivant la préparation, par cette méthode, de la diéthylamide de l'acide indole β-carboxylique, nous n'avons trouvé dans la littérature chimique aucun travail traitant de ce type de réaction.

Les essais que nous avons réalisés jusqu'à présent nous ont permis de constater que le chlorure de diméthylcarbamyle, $ClCON(CH_3)_2$, réagit comme prévu avec les dérivés sodés des composés contenant une ou même deux fonctions acétyléniques vraies, aussi bien en série aliphatique qu'aromatique :

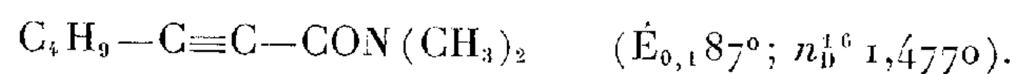


$$R{-}C{\equiv}C{-}Na + ClCON(CH_3)_2 \rightarrow R{-}C{\equiv}C{-}CON(CH_3)_2.$$

Le dérivé sodé de l'acétylénique est préparé par la méthode de Vaughn, Vogt et Nieuwland (2), au sein de l'ammoniac liquide. Puis le chlorure de diméthylcarbamyle, en solution dans l'éther anhydre, est ajouté goutte à goutte en quantité équimoléculaire, la température du mélange étant maintenue aux environs de — 60°. Après un contact de quelques heures, on laisse évaporer la plus grande partie de l'ammoniac et traite par de l'eau. La couche éthérée est lavée à l'eau et séchée. Le produit brut est purifié soit par distillation, soit par recristallisation.

Nous avons obtenu ainsi, avec des rendements de l'ordre de 60 %, quelques monoamides monoacétyléniques :

I. Heptyne-2 diméthylamide-1, à partir de l'hexyne-1,



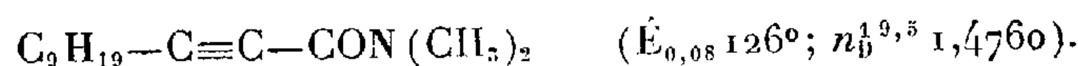
$$C_4H_9{-}C{\equiv}C{-}CON(CH_3)_2 \qquad (\acute{E}_{0,1}\,87°;\ n_D^{16}\ 1{,}4770).$$

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) *Arch. Pharm.*, 275, 1937, p. 506.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2120.

II. Dodécyne-2 diméthylamide-1, à partir de l'undécyne-1,



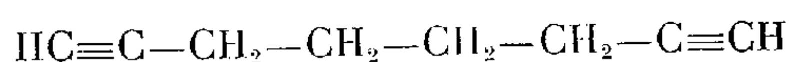
$C_9H_{19}-C\equiv C-CON(CH_3)_2$ (É$_{0,08}$ 126°; $n_D^{19,5}$ 1,4760).

III. Phényl-3 propyne-2 diméthylamide-1, à partir du phényl-acétylène,



$C_6H_5-C\equiv C-CON(CH_3)_2$ (F 101°).

D'autre part, le composé diacétylénique



$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

nous a fourni simultanément les dérivés mono et disubstitués,

IV. Nonadiyne-2.8 diméthylamide-1,



$HC\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CON(CH_3)_2$ É$_{0,2}$ 115°; $n_D^{24,5}$ 1,5010).

V. Décadiyne-2.8 bis-diméthylamide-1.10,



$(CH_3)_2NOC-C\equiv C-(CH_2)_4-C\equiv C-CON(CH_3)_2$ (F 82-83°).

Ce dernier composé qui est le seul parmi les produits décrits qui soit soluble dans l'eau, se trouve dans les eaux de lavage de la solution éthérée. Après évaporation de l'eau sous vide, il est recristallisé dans le cyclohexane.

Tous ces composés sont, à notre connaissance, nouveaux. En présence de nickel de Raney, ils absorbent une quantité d'hydrogène sensiblement théorique (2 mol par molécule de composé monoacétylénique et 4 par molécule de composé diacétylénique), fournissant les dérivés saturés correspondants ([3]), ([4]), ([5]), ([6]).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique du diphényl-picryl-hydrazyle.* Note de Mlle **Micheline Sternberg**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le radical organique diphényl-picryl-hydrazyle (DPPH) existe sous forme de monocristaux stables qui intéressent vivement les physiciens par leur résonance paramagnétique. Préparé par la méthode de Poirier, Kahler et Benington ([1]), il a été cristallisé : *a.* dans un mélange de benzène, de ligroïne et d'éther; *b.* dans le chloroforme.

Les cristaux obtenus par la méthode *a* se présentent sous forme de prismes monocliniques dont la dimension moyenne est de l'ordre de 5 mm. Par redissolution dans le cyclohexane, passage sur une colonne d'alumine qui retient

([3]) Ruhoff et Reid, *ibid.*, 59, 1937, p. 4012.

([4]) Staudinger et Rössler, *Ber.*, 69, 1936, p. 71.

([5]) Thomas et Sudborough, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 323.

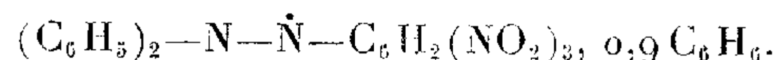
([6]) Fuson, Robinson et Behr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 623.

([1]) *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1437.

tout le DPPH et analyse par spectre d'absorption dans l'ultraviolet, dans l'éluat on met en évidence la présence de benzène.

Une analyse chimique faite sur des cristaux non pulvérisés au préalable donne comme proportion de carbone et d'hydrogène : C, 60,54 % ; H, 3,75 %.

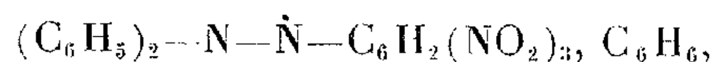
Ces chiffres correspondent à une formule



$$(C_6H_5)_2{-}N{-}\dot{N}{-}C_6H_2(NO_2)_3,\ 0{,}9\, C_6H_6.$$

Des analyses faites sur des cristaux finement broyés au préalable indiquent une proportion de benzène un peu inférieure. D'autre part un enregistrement de la variation de poids à la thermobalance montre un départ brusque de 0,84 mol de benzène entre 65 et 115° et une diminution de poids faible et continue jusqu'au point de fusion (136°) et au-delà.

Les monocristaux ayant été préparés depuis un an, on peut penser qu'ils ont perdu depuis leur préparation une petite proportion de benzène. La formule des cristaux préparés suivant *a* serait donc :



$$(C_6H_5)_2{-}N{-}\dot{N}{-}C_6H_2(NO_2)_3,\ C_6H_6,$$

ce qui est confirmé par les mesures aux rayons X.

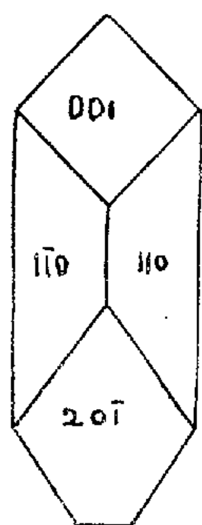


Fig. 1.

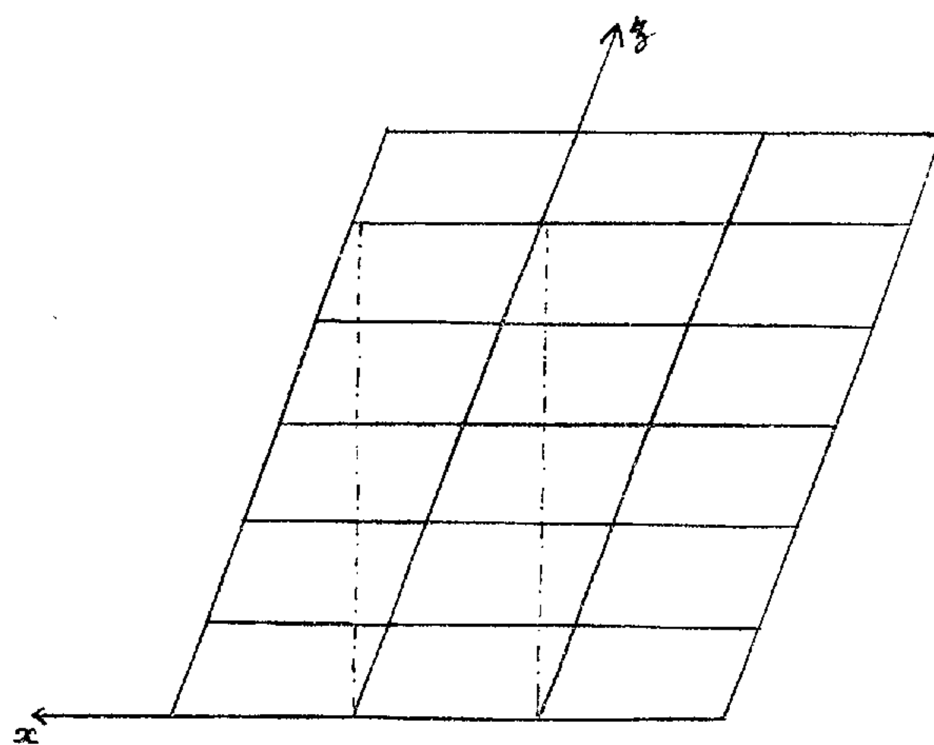


Fig. 2.

Fig. 2. — Réseau réel projeté sur le plan xOz. Pointillés : maille de la macle.

Les faces cristallines observées sont celles du prisme monoclinique (110), du pinacoïde (001), le pinacoïde $(20\bar{1})$ étant moins commun (*fig.* 1). Les angles mesurés au goniomètre sont :

$$(110)(1\bar{1}0) = 74°50'; \quad (110)(\bar{1}\bar{1}0) = 105°10'; \quad (001)(110) = 101°40';$$
$$(001)(\bar{1}\bar{1}0) = 78°20'; \quad (001)(20\bar{1}) = 122°30'.$$

A partir de ces angles on calcule $\beta = 109°30'$ et le rapport des paramètres $a/b = 1,386$.

Des diagrammes de Laue confirment la symétrie monoclinique et l'angle β. Les paramètres du cristal ont été déterminés aux rayons X par des diagrammes de cristal tournant autour de la direction d'allongement et des deux diagonales du losange de base :

$$a = 14,76\ \text{Å},\quad b = 10,66\ \text{Å},\quad c = 7,76\ \text{Å};\quad a : b : c = 1,384 : 1 : 0,728.$$

La densité mesurée de ce corps est 1,35; la densité calculée avec la formule $2[(C_6H_5)_2—N—\dot{N}—C_6H_2(NO_2)_3,\ C_6H_6]$ est de 1,36.

On a déterminé le groupe d'espace par des diagrammes de Weissenberg, en faisant des rotations autour des axes Oz et Oy; les extinctions systématiques correspondent à la seule condition : h pair, pour les réflexions $h0l$. Des essais sur la poudre et sur des monocristaux montrent que le cristal est fortement piézoélectrique. Le seul groupe d'espace possible est donc Pa.

Ces cristaux sont très souvent maclés. La macle, par pseudomériédrie réticulaire, correspond à une maille pseudoorthorhombique quintuple, l'inclinaison de la macle est $i = 2°, 47'$; les faces (001) de deux cristaux sont dans un même plan (*fig.* 2).

Les cristaux obtenus par la méthode *b* (sans benzène) sont beaucoup plus petits et l'étude goniométrique n'est pas possible. Les diagrammes de Laue montrent qu'ils appartiennent au système triclinique.

Nous poursuivons l'étude de la structure atomique du DPPH sous ces deux formes cristallines.

GÉOLOGIE. — *Sur les gisements continentaux et les Mammifères du Néogène et du Villafranchien d'Ankara* (Turquie). Note (*) de M. **Fikret Ozansoy**, présentée par M. Charles Jacob.

La région étudiée (40° Lat. Nord, 32-33° Long. Est) est située à une distance de 50-60 km au Nord-Ouest d'Ankara. *Les différents gisements jalonnent une échelle stratigraphique du Miocène supérieur (Sarmatien) au Pléistocène inférieur (Villafranchien)* :

1. Inönü : situé au Sud-Est du village de Sarilar. Horizon : Miocène supérieur (Sarmatien).

Ce gisement est représenté par des couches épaisses de tufs bruns, verts, de pechstein brun, alternant avec des couches beaucoup plus minces d'alluvions à éléments volcaniques; la couche supérieure est formée de tufs gris. Il constitue un véritable cimetière de Mastodontes, avec lesquels ont été retrouvés quelques restes rares d'Hipparion : *Mastodon angustidens* Cuvier; *Mastodon* sp.; *Hipparion* sp.

(*) Séance du 21 février 1955.

2. Cobanpinar (source du Berger) : situé au Sud-Est du village d'Evci. Horizon : Miocène supérieur (Pontien classique).

Ce gisement se compose de marnes rouges qui nous ont fourni : *Choerolophodon pentelicus* Gaud. et Lart.; *Aceratherium persiæ* Macq.; *Rhinoceros pachygnathus* Wagn.; *Hipparion gracile* Christ.; *Hemihipparion matthewi* Abel; *Chalicotherium* sp.; *Microstonyx erymanthius* Roth et Wagn.; *Helladotherium duvernoyi* Gaud.; *Palæoryx* cf. *pallasi* Gaud.; *Tragocerus amaltheus* Roth et Wagn.; *Græcoryx valenciennesi* Gaud.; *Protoryx carolinæ* Maj.; *Oioceros* cf. *rothi* Wagn.; *Gazella gaudryi* Schlos.; *G. deperdita* Gerv.; *Ictitherium hipparionum* Gaud.; *Crocuta eximia* Roth et Wagn.; *Hystrix primigenius* Gaud.

3. Kavakdere (ruisseau des Peupliers) : situé au Nord-Ouest du village de Sarilar. Horizon : Pliocène inférieur, niveau 1.

Le gisement de Mammifères est une marne jaune-brun située entre deux séries d'alluvions épaisses; il contient : *Mastodon* sp.; *Diceratherium* n. sp.; *Hipparion* cf. *plocodus* Sevfe; *Helladotherium* sp.; *Camelopardalis* sp.; *Microstonyx* cf. *erymanthius* Roth et Wagn.; *Protoryx* cf. *carolinæ* Maj.; *Tragocerus* sp.; Antilope gen. indet.; *Gazella* cf. *brevicornis* Wagn. *Crocuta* sp.; *Hipparion gracile* Christ. n'existe plus ici, non plus que *Rh. pachygnathus, A. persiæ, Gazella gaudryi, G. deperdita,* ce qui indique la réduction de la faune du Pontien classique; les Hipparions et les Tragocerus sont représentés par des individus à caractères constants.

4. Monts Sinap : situés au Nord du village de Yassiören, Est de Soucak, Sud-Sud-Ouest d'Örencik, série que je propose de désigner sous le nom de « Série du Sinap » et qui comprend :

1° *Sinap inférieur* : Horizon : Pliocène inférieur, niveau 2.

Ce niveau est formé d'une série de marnes rouge-brun épaisses. Il ne contient comme Mammifères que quelques rares Cavicornes, accompagnés de Testudinidés. Une série de conglomérats le sépare du Sinap supérieur. Le Sinap inférieur représente le temps indispensable pour la migration et l'évolution de la faune nouvelle en Turquie.

2° *Sinap supérieur* : Il comprend quatre couches de bas en haut :

Couche a. — Marne calcaire blanche fossilifère avec : *Choerolophodon* n. sp.; *Rhinoceros* sp.; *Hipparion* n. sp.; *Suinæ* n. gen., n. sp.; *Helicotragus* n. sp.; Antilope gen. ind.; *Orycteropus* n. sp.

Couche b. — Série de grès marneux brun-beige, qui contient : *Choerolophodon* n. sp.; *Rhinoceros* sp.; *Hipparion* n. sp.; *Dicoriphochoerus* n. sp.; *Samotherium* n. sp.; *Palæotragus* n. sp.; *Helicotragus* n. sp.; *Palæoreas* n. sp.; Antilopes gen. ind.; *Ictitherium* n. sp.; Carnivores gen. ind. A cette faune se trouve associé un Dryopithecinæ beaucoup plus grand que tous les Anthropomorphes fossiles d'Europe et d'Asie, à l'exception d'*Indopithecus giganteus* (syn. *Sivapithecus giganteus*); sa symphyse est moins

fuyante et possède un rudiment de tubercule mentonnier; M_3 est plus petite que M_2, etc. Il représente un genre nouveau, qui sera décrit prochainement.

Couche c. — Horizon de marne feuilletée sans fossile.

Couche d. — Marne compacte, qui contient : *Choerolophodon* n. sp.; *Rhinoceros* sp.; *Hipparion* n. sp.; *Suinæ* n. gen. n. sp.; *Palæotragus* n. sp.; *Palæoreas* n. sp.; *Gazella* n. sp.; *Ictitherium* n. sp.; *Crocuta* n. sp.; *Machairodus* n. sp.

5. Villafranchien des Monts Sinap (couches *e*, *f* et *g*) : Horizon : Pléistocène inférieur (Villafranchien).

Il repose sur une surface d'érosion du Sinap supérieur et comprend un conglomérat épais *e*, surmonté d'une série marneuse brun clair *f*, contenant *Equus* sp., Cavicornes, Cervicornes, *Crocuta* n. sp.; *Machairodus* n. sp.; *Meganthercon* sp., puis d'un nouveau conglomérat *g*, de même époque que celui trouvé en même temps près du village de Calta, renfermant presque la même faune.

La succession des gisements de la région d'Ankara équivaut chronologiquement à la série des Siwaliks dans l'Inde (tableau ci-dessous).

		Europe.	Turquie.	Inde.		Amérique Nord.
Pléistocène	Villaf.	Senèze, Perrier, Val d'Arno	Villafranchien du Mont Sinap et Calta	Siwalik supér.	Tatrot	Grand View
Pliocène	Supérieur	?	?	Siwalik moyen	?	Hagerman, San Timoteo
	Moyen	Montpellier, Roussillon ↑	Sinap sup. ↑		↑ Dhok Pathan	Thousand Creek
	Inférieur		Sinap inf. et Kavakdere ↑		↑ Nagri	Ricardo, VALENTINE
Miocène sup.	Pontien classique	Istambul (Kç), Léberon, Pikermi, Salonique, Sébastopol ↑ ←	Çobanpinar, Gokdere, Istanbul (Küçükçekmece), Mugla ↑	Siwalik infér.	↑ Chinji sup.	
	Sarmatien	Saint-Gaudens	← Inönü		Chinji inf. ←	Mint Kanyon, Barstow
Miocène moy.	Vindobonien	Sansan	Sarilar Zone « ancien tufs »		Kamlial	Mascall

Les flèches indiquent le mouvement de migration des Hipparions.

PALÉONTOLOGIE. — *Les Dipneustes du Dévonien supérieur du Groenland.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lehman**, présentée par M. Charles Jacob.

Au cours d'expéditions géologiques répétées au Groenland oriental (environs du fjord François-Joseph), le Service géologique du Groenland a collecté un important matériel de Poissons fossiles et de Stégocéphales (*Ichthyostegalia*). MM. Lauge Koch et Stensiö m'ont confié l'étude des Dipneustes récoltés au cours de ces expéditions dans le Dévonien supérieur, étude qui fera l'objet d'une prochaine publication dans les *Meddelelser om Grönland*. Les Dipneustes de l'Old Red Supérieur du Groenland comprennent trois genres nouveaux que j'ai appelés *Sœderberghia*, *Jarvikia* et *Œrvigia* en l'honneur de savants scandinaves.

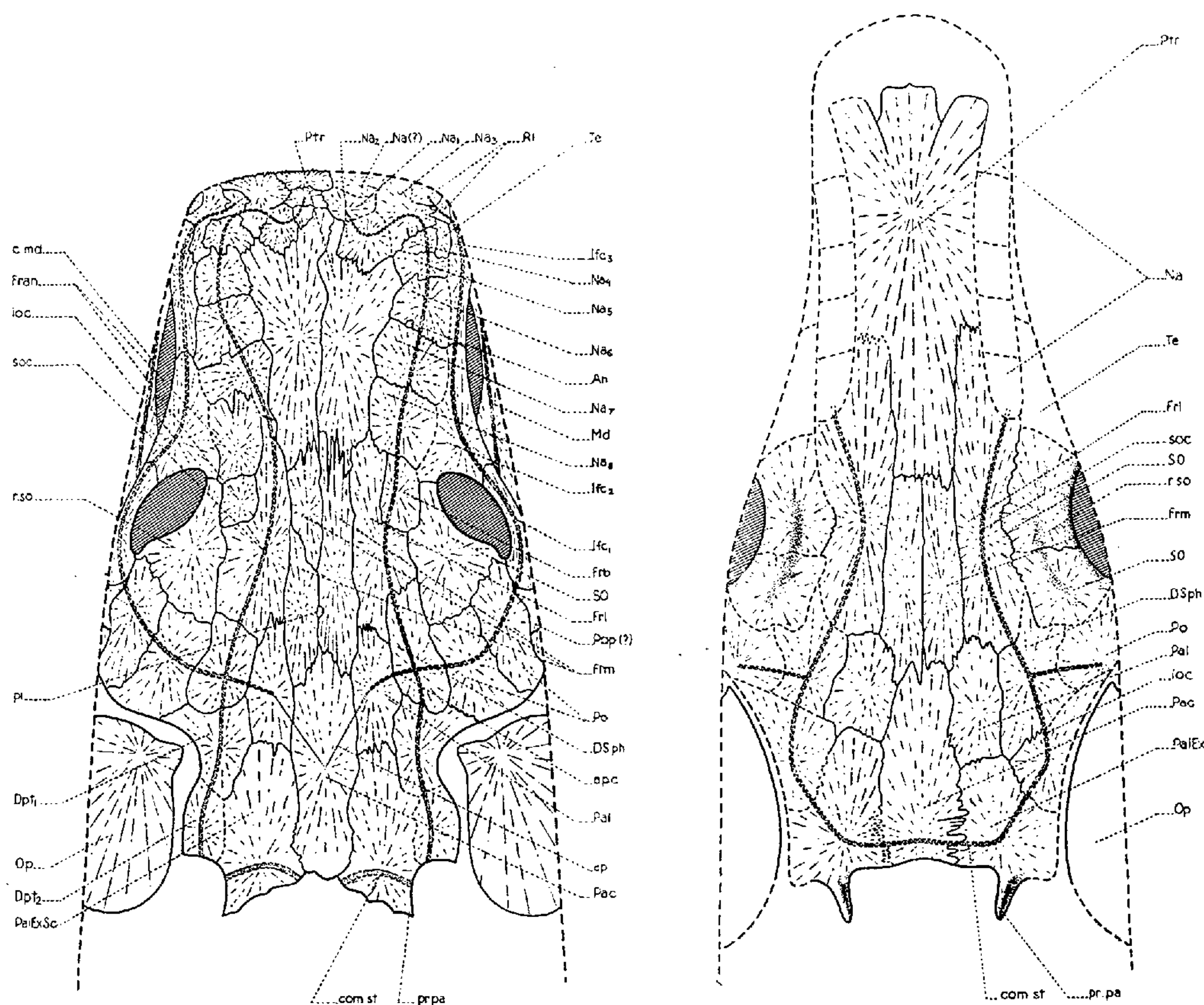
Œrvigia, dont le toit crânien a 8 cm de long, rappelle *Fleurantia* mais a une joue plus large que celle de ce genre; *Œrvigia*, de plus, présente deux postrostraux tandis qu'il n'y en a qu'un chez *Fleurantia*. *Œrvigia* apparaît comme un Dipneuste assez classique avec toit crânien à pariétal central, parasphénoïde à plaque antérieure losangique et ptérygoïdes (appartenant vraisemblablement à ce genre) portant au moins cinq rangées de côtes crénelées.

Jarvikia (figure de droite) a un toit crânien dont la longueur atteint environ 17 cm. Son museau est allongé avec un postrostral antérieur trilobé à l'avant comme chez *Fleurantia*; le pariétal central est étiré antéro-postérieurement, les pariétaux latéraux portant chacun une apophyse postérieure; les ptérygoïdes sont très longs; l'endocrâne était encore en partie ossifié au moins dans la région occipitale; mais les os dermiques sont déjà beaucoup plus minces que chez les Dipneustes du Dévonien moyen.

Sœderberghia (figure de gauche) est un Dipneuste beaucoup plus aberrant. Ce genre est connu d'après des pièces fragmentaires et d'après deux toits crâniens complets très bien conservés auxquels j'associe avec une très grande probabilité un parasphénoïde et deux ptérygoïdes et avec plus de doute une mandibule. La tête mesure 30 cm de longueur mais est plate (4 cm de hauteur à l'arrière de l'œil sans compter la mandibule); elle présente un rostre allongé mais tronqué à l'avant comme chez *Dipterus*; ce rostre est concave vers le haut comme celui de *Rhynchodipterus*; les yeux devaient s'ouvrir sur la face dorsale du crâne; cette position des yeux donne à la tête une apparence stégocéphalienne; il s'agit pourtant incontestablement d'un Dipneuste : le toit crânien dermique montre une plaque pariétale centrale allongée; des apophyses postérieures sont pré-

(*) Séance du 21 février 1955.

sentes à l'arrière des pariétaux latéraux; les os dermiques forment une série osseuse le long des canaux supraorbitaires; une mosaïque d'os est visible à l'extrémité du rostre, comme chez *Dipnorhynchus*. Le très grand nombre des os qui forment le toit crânien prouve aussi que *Sœderberghia*



Jarvikia (à droite); *Sœderberghia* (à gauche). *An*, os anamestique; *Dpt*. Dpt_1, Dpt_2, dermoptérotiques; *DSph*, dermosphénotique; *Fran*, *Frb*, *Frl*, *Frm*, frontaux; Ifc_1, Ifc_2, Ifc_3, infraorbitaires; *Md*, mandibule; Na_1, ..., Na_8, *Na*, nasaux; *Op*, opercule; *Pac*, pariétal central; *Pal*, pariétal latéral; *Pal Ex Sc*, *Pal Ex*, pariétoextrascapulaire; *Po*, postorbitaire; *Pop* (?), préopercule (?); *Ptr*, postrostral; *Rl*, rostral latéral; *So*, supraorbital; *Te*, tectal; *ap*, pitline antérieure du pariétal: *c. md*, canal mandibulaire; *com. st*, commissure supratemporale; *ioc*, canal infraorbitaire; *pi*, place de l'épiphyse; *pr*, *pa*, processus postérieur du pariétal: *r. so*. renflement susorbitaire; *soc*, canal supraorbitaire.

est un Dipneuste tout comme divers détails tels que : 1° l'existence d'indentations du bord antérieur des os nasaux connues chez d'autres Dipneustes (*Scaumenacia*); 2° la courbure antérieure des canaux supraorbitaires, présente aussi chez *Dipterus*, *Dipnorhynchus*, *Neoceratodus*. Il est impossible de savoir si le canal pinéal s'ouvrait à l'extérieur. Les ptérygoïdes et le parasphénoïde sont très allongés (voir *fig*. 37 dans

Jarvik, 1954) [1]; ces ptérygoïdes ne portaient pas de plaques dentaires avec côtes à fortes dents, mais seulement des petites dents peu développées et très nombreuses; *Sœderberghia* dont la denture ne comprend que des petites dents devait avoir un régime alimentaire spécial, ne pouvant pas broyer les proies. *Sœderberghia* est donc bien un Dipneuste mais ressemble par la forme de sa tête à un Stégocéphale (convergence); il est possible qu'on puisse rendre compte de cette convergence de forme par la vie amphibie que devait mener *Sœderberghia* dans les lagunes de l'Old Red. *Sœderberghia* apparaît comme trop spécialisé pour avoir pu donner naissance à une descendance importante; il semble que ce genre représente une impasse évolutive.

PALÉONTOLOGIE. — *Remarques sur les* Branchiosaurus *de la région d'Autun.* Note de M. **Daniel Heyler**, présentée par M. Charles Jacob.

Depuis les travaux de Gaudry et de Credner, puis de Thévenin [1] — celui-ci sur les Branchiosaures de France avec des conclusions analogues à celles de Credner sur les spécimens allemands — des auteurs anglais et américains ont repris le problème des *Branchiosaurus*. Bulman et Whittard [2] ont contesté l'exactitude de la description de la vertèbre par Credner; or, c'est sur la structure de la vertèbre que repose la définition de l'ordre des Phyllospondyles. Romer [3], allant beaucoup plus loin, avait supprimé l'ordre des Phyllospondyles dont il faisait les larves des gros Rachitomes. Il émet l'hypothèse que *Branchiosaurus petrolei* est la larve de l'*Actinodon.*

J'ai repris l'étude des Branchiosaures français, avec la chance de disposer d'échantillons beaucoup plus nombreux et en meilleur état — après une préparation appropriée — que les échantillons de France dont disposaient Bulman et Whittard et Romer. Ceci m'a permis : 1° de refaire une description plus complète du squelette et d'en déduire l'existence de *Branchiosaurus amblystomus* en France; 2° de retrouver une structure de la vertèbre comparable à celle décrite par Credner et Thévenin.

1. Tous les os du crâne décrits par Credner chez *Branchiosaurus amblystomus* ont été retrouvés dans les échantillons français, et même avec une forme très semblable chez un individu parfaitement conservé : os circum-orbitaux, supra-temporal et post-pariétal, lacrymal avec canal lacrymal bien conservé. Ceci m'a conduit à une première conclusion :

---

(1) *Kungl. Svenska Vetenskapsakad, Handl.*, 4e série, 5, n° 1, p. 71.

(1) *Ann. Pal.*, 1, 1906, p. 147; *Ann. Pal.*, 5, 1910, p. 7.
(2) *Proc. Soc. Zool. of London*, 1, 1926, p. 533 à 579.
(3) *Amer. J. Sc.*, 237, 1939, p. 748 à 761.

le *Branchiosaurus amblystomus* existe dans la région d'Autun, peut-être d'ailleurs à côté d'autres espèces, car certains Branchiosaures montrent une disposition et une forme fort différentes. Enfin, ce spécimen montre des traces d'ornementation.

D'autre part, sur 60 échantillons, trois seulement n'ont pas de branchies; le plus grand spécimen a 61 mm et montre des branchies certaines. Bulman et Whittard ne signalent d'anneau sclérotique ni chez *Branchiosaurus petrolei* ni chez *Branchiosaurus amblystomus*; or, j'ai pu l'observer sur beaucoup d'échantillons (dont l'un n'a que 33 mm) en même temps que les branchies; ainsi l'anneau sclérotique n'apparaît pas au moment de la disparition des branchies, comme l'avait pensé Thévenin. Il semble donc que la « métamorphose » — s'il y en a une — se fasse chez les animaux ayant dépassé 60 mm.

Le squelette viscéral n'avait jamais été observé : j'ai pu identifier un étrier.

La ceinture scapulaire, qui n'avait jamais été complète, comprend ici une paire de *cleithra*, une paire de clavicules, et une paire de *scapula* (ou scapulo-coracoïdes).

Les membres étaient bien connus; seule la formule phalangique des pattes antérieures : 2-2-3-3, bien visibles sur trois spécimens, diffère de celle trouvée par Bulman et Whittard : 2-2-3-2.

Même sur l'échantillon remarquablement conservé, aucun canal sensoriel n'a pu être identifié.

Notons qu'un échantillon montre une fusion du tabulaire et du supra-temporal. Cela confirme les observations de Bystrow et montre qu'il est dangereux de définir une espèce et surtout un genre sur l'existence ou la non-existence d'un os.

2. *La vertèbre.* — Sur de nombreux échantillons, on retrouve l'arc neural, formé de deux moitiés symétriques soudées plus ou moins fortement, et décrit par tous les auteurs, avec diverses formes de l'épine neurale. Mais un échantillon montre une pièce inférieure, en forme de demi-cylindre, qui devait entourer la partie inférieure de la notochorde.

Ainsi, on retrouve ici une structure vertébrale de type phyllospondyle, proche de ce qu'ont décrit Credner et Thévenin. Mais, à la différence de ce qu'ont trouvé ces deux auteurs, il n'y a ici qu'une pièce inférieure, et non deux pièces symétriques soudées. De plus, il n'y a pas d'apophyse transverse sur la pièce inférieure; les côtes ne s'articulent donc que sur l'apophyse transverse de l'arc neural.

Aussi l'interprétation de la pièce inférieure est-elle difficile : ce peut être un pleurocentre avec disparition de l'intercentre, ou une pièce résultant de la fusion de l'intercentre et du pleurocentre.

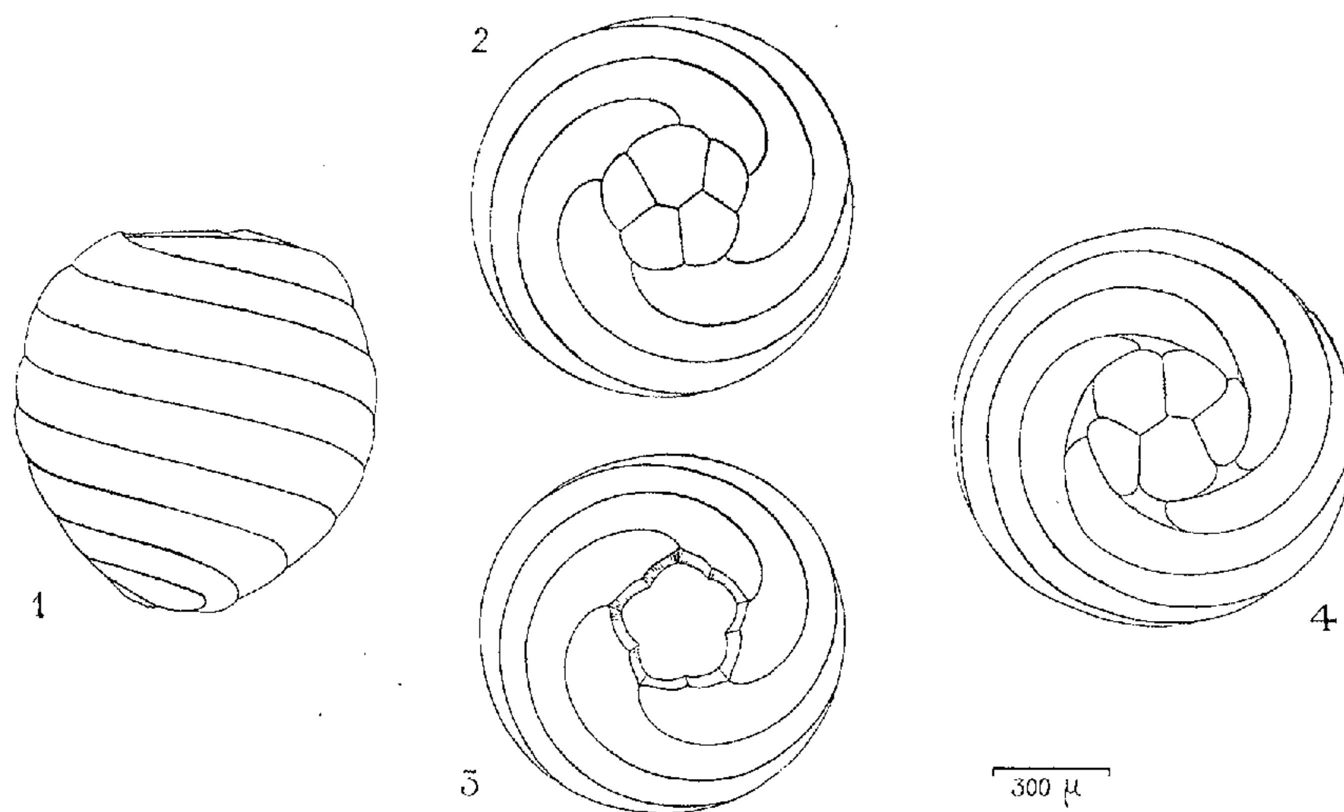
La vertèbre est ici trop spécialisée et déjà trop ossifiée pour qu'on puisse interpréter cet animal comme une larve. D'ailleurs, l'ossification est souvent assez poussée chez les Branchiosaures que j'ai étudiés, et parfois même, chez des spécimens n'atteignant pas 30 mm. Sur plusieurs, les extrémités sont bien ossifiées. Seuls manquent toujours les métacarpiens et métatarsiens. Il semble que ce soit un argument de plus pour ne pas faire des Phyllospondyles des larves de Labyrinthodontes.

En conclusion, étant donné les grandes différences observées dans la forme et la disposition des os (surtout du crâne et de la ceinture scapulaire), il est très vraisemblable que tous les petits animaux à allure de Branchiosaures, trouvés dans les schistes d'Autun, ne sont ni du même genre ni du même ordre. Il peut y exister à la fois des Branchiosaures vrais et des larves des gros Labyrinthodontes. Mais, au moins provisoirement, l'ordre des Phyllospondyles doit être conservé.

PALÉOBOTANIQUE. — *Les* Raskyelloideæ, *sous-famille fossile des* Characeæ. Note (*) de Mme Nicole Grambast et M. Louis Grambast, présentée par M. Roger Heim.

Les Charophytes fossiles du genre *Raskyella* sont caractérisées par une fructification pourvue d'un opercule caduc. Les cinq pièces apicales qui le constituent sont issues de véritables cellules indépendantes. Une telle structure isole le genre *Raskyella* pour lequel, à l'intérieur de la famille des Characeæ, est proposée une sous-famille nouvelle : les *Raskyelloideæ*.

Nous avons pu récolter dans les couches lacustres du Bartonien inférieur du Bassin de Paris, des fructifications de Charophytes d'un type nouveau que nous avons décrites sous le nom de *Raskyella peckii* (1). Ces gyrogonites sont caractérisées par la présence à leur sommet de cinq éléments spéciaux jointifs (*fig.* 2), constituant un opercule très caduc qui tombait au moment de la germination. En effet dans le plus grand nombre des échantillons que l'on peut récolter ces pièces apicales manquent et lorsque le sédiment est fin la cavité du fossile s'en trouve remplie. L'ouverture que l'on observe après la chute des éléments apicaux présente une forme régulière, en rosace, très caractéristique (*fig.* 3).



Raskyella peckii L. et N. Gramb. Fig. 1. — Gyrogonite en vue latérale.
Fig. 2. — Vue apicale, sommet entier.
Fig. 3. — Vue apicale après chute de l'opercule.
Fig. 4. — Vue apicale d'un échantillon montrant les relations entre les pièces operculaires et les cellules spiralées.

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) *Rev. Gén. Bot.*, 61, 1954, p. 669.

L'étude d'un matériel très abondant et bien conservé nous a permis de pousser plus loin l'interprétation de ces particularités. En effet si les pièces apicales paraissent tout à fait indépendantes des cellules spiralées, des relations peuvent cependant être mises en évidence. Normalement celles-ci sont masquées parce que chacune des pièces n'est plus en contact avec la cellule spirale qui lui correspond, mais vient alterner avec les deux suivantes. Pourtant on peut quelquefois observer des gyrogonites montrant le contact, sur une faible surface, de la partie terminale d'une ou plusieurs des cellules spiralées avec des pièces apicales qui paraissent alors les prolonger. Plus souvent le contact n'est pas direct, mais une courte zone déprimée intermédiaire, limitée par les parois des cellules voisines et fréquemment comblée par un dépôt de calcaire, sépare ces deux éléments (*fig.* 4). Une telle disposition peut paraître assez proche de celle que présentent les éléments spiralés chez les *Tectochara* et les *Brachychara* à leur extrémité. Chez ceux-ci en effet les cellules corticantes montrent une zone rétrécie ou déprimée avant le renflement terminal. Par analogie, on pourrait donc penser que les pièces apicales des *Raskyella*, correspondant aux nodules terminaux des *Tectochara* et *Brachychara*, ont été séparées, sans qu'il y ait eu de division cellulaire, par simple étirement de la partie subterminale au cours de la spiralisation et donc à un stade tardif.

Il n'en est toutefois pas ainsi. En effet de très rares gyrogonites, fossilisées dans un état de développement incomplet, montrent des pièces apicales largement en contact avec l'extrémité des cellules spiralées. Dans ces cas où la continuité entre ces éléments paraît très grande au premier abord, une suture nette isole pourtant toujours la pièce apicale. Un cloisonnement véritable intervient donc, indépendamment de la spiralisation, à un stade sans doute précoce. Ainsi les pièces operculaires correspondent à des cellules spéciales, isolées tôt des cellules corticantes et ontogénétiquement comparables à des cellules coronulaires. Pourtant si l'origine semble la même la destinée des pièces est très différente de celle d'éléments coronulaires normaux puisque, restant en contact avec l'oosphère, elles constituent, au sommet de l'oogone, un opercule tombant au moment de la germination.

Chez les *Characeæ Aclistocharoideæ* également, Mädler (1952) l'a montré [2], la zone apicale de la gyrogonite se détachait lors de la germination, mais là simplement par rupture de la partie subterminale des cellules spiralées au niveau d'une ligne de moindre résistance. La constitution d'un opercule formé par des cellules véritablement indépendantes, semble donc bien être un caractère tout à fait spécial de *Raskyella*.

De ce fait si parmi les Charophytes ce genre vient de toute évidence se

---

[2] *Geol. Jahrb.*, 67, 1952, p. 1-46.

ranger dans la famille des *Characeæ*, il s'éloigne de toutes les formes aujourd'hui connues de cette famille dont il diffère autant ou plus que celles-ci ne diffèrent entre elles. Il est donc légitime de considérer *Raskyella* comme le représentant d'une sous-famille indépendante, les *Raskyelloideæ* nov. subfam. L. et N. Grambast.

Diagnose : *Characeæ* dont la gyrogonite présente cinq pièces apicales jointives, indépendantes entre elles et indépendantes des cellules spiralées, constituant un opercule caduc.

Genre type : *Raskyella* L. et N. Grambast 1954 (¹).

Cette sous-famille compte un seul genre et deux espèces actuellement connues : *Raskyella peckii*, du Bartonien inférieur du Bassin de Paris et *R. vadaszii* (Rasky) nob. de l'Éocène moyen de Hongrie. En rejetant les *Kosmogyreæ* de Stache (1889), groupe qui tel qu'il a été défini paraît tout à fait artificiel, les *Characeæ* renferment donc quatre sous-familles : deux d'entre elles, les *Charoideæ* Leonhardi 1863 et les *Nitelloideæ* Leonhardi 1863, représentées par des formes vivantes et fossiles, les autres, les *Aclistocharoideæ* Mädler 1952 et *Raskyelloideæ* nov., connues à l'état fossile seulement.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la nature chimique de la leucosine, polysaccharide de réserve caractéristique des* Chrysophycées, *extraite d'*Hydrurus fœtidus. Note de M. **Marcel Quillet**, présentée par M. Raoul Combes.

La leucosine extraite d'*Hydrurus fœtidus* est un glucosane incolorable par l'iode et que les propriétés physiques et chimiques rapprochent étroitement de la laminarine des *Phéophycées*. On propose de l'appeler non plus leucosine mais *chrysolaminarine*.

On trouve très généralement dans le cytoplasme des *Chrysophycées*, vaste groupe d'algues planctoniques des eaux douces et marines, des inclusions arrondies, très réfringentes que les phycologues désignent sous le nom de leucosine.

Cette substance se distingue aisément sous le microscope des gouttelettes huileuses qui l'accompagnent, restant incolore sous l'action des colorants habituels des lipides. On la considère d'ordinaire comme un polysaccharide de réserve, car elle s'accumule ou disparaît dans les cultures de laboratoire suivant la richesse en sucre du milieu. On sait qu'il ne s'agit pas d'amidon ou d'une substance voisine, car elle ne se colore pas par l'iode, mais l'on n'a guère que des indications cytologiques assez conjecturales (¹) sur sa composition chimique exacte qui permettrait cependant sans doute des rapprochements systématiques précieux.

(¹) H. A. v. Stosch, *Naturwissenschaften*, 38, 1951, p. 192.

Dans l'espoir d'élucider cette question, nous nous sommes adressé à *Hydrurus fœtidus* dont nous avions repéré un gisement abondant dans un torrent glacé du massif du mont Pourri, dans les Alpes.

Pendant plusieurs étés, les Algues ont été récoltées en fin de juillet. Elles étaient rapidement débarrassées de leurs épibiotes, énergiquement essorées par centrifugation dans un linge et fixées sur place dans un volume d'alcool à 80° bouillant.

Les filaments ne contiennent guère que 2 à 3 % de matière sèche : celle-ci ne donnait que 2 % de cendre, mais elle était constituée pour 9/10e environ de gelée enrobante et pour 1/10e seulement d'algues proprement dites. C'était donc une quantité très faible de leucosine que l'on pouvait espérer obtenir, même en partant de plusieurs kilogrammes de matériel frais. La gelée, dont la composition chimique très intéressante fera l'objet d'une prochaine Communication mais dont la proportion était si forte, était évidemment une difficulté très sérieuse.

L'extraction fut cependant réussie en épuisant directement par l'alcool faible 70-80° bouillant les thalles finement broyés dans un appareil « Turmix » et à peine durcis par l'alcool de fixation. On évitait ainsi d'une part d'entraîner trop de matière étrangère et d'autre part d'imperméabiliser les membranes imprégnées de gelée par un dégraissage à l'éther de pétrole, au benzène et à l'alcool absolu comme il se pratique d'ordinaire.

Les impuretés étaient ensuite progressivement éliminées par une série d'évaporations à sec, sous vide, suivies d'extractions fractionnées dans l'eau ou l'alcool. Après concentration, la liqueur aqueuse purifiée, fortement alcoolisée laissait déposer une poudre blanche très ténue, très peu hygroscopique, qui est la leucosine pratiquement pure. Malgré de grosses pertes inévitables on en a obtenu environ 200 mg en plusieurs fois, en traitant plusieurs kilogrammes d'algues.

L'analyse chimique, possible dès lors, la caractérise comme une laminarine typique, très proche de celle des *Phéophycées*.

Comme la laminarine ou l'amidon, elle donne uniquement du glucose au terme d'une hydrolyse acide relativement lente. Dans l'eau additionnée de 4 % de SO_4H_2 il faut une heure et demie au bain-marie bouillant; l'hydrolysat a un pouvoir rotatoire spécifique voisin de + 52°; il donne facilement et exclusivement la glucosazone typique; il ne révèle que la tache du glucose par chromatographie sur papier.

Cependant à la différence de l'amidon et comme la laminarine, la leucosine elle-même n'a qu'un pouvoir rotatoire spécifique faible et négatif. Une solution contenant environ 0,70 g % de substance donnait au polarimètre une rotation de — 0°,20, au tube à 5 dm, ce qui correspond à $[\alpha]_D = -6°$. (Laminarine $[\alpha]_D = -12°$, amidon $[\alpha]_D = +220°$.)

A la différence de l'amidon et comme la laminarine, la solution de leucosine ne donne aucune coloration avec le réactif de Lugol.

A la différence de l'amidon et comme la laminarine ([2]) la leucosine résiste totalement à l'action du suc pancréatique; elle s'hydrolyse lentement mais nettement par l'autolysat septique de levure de boulangerie ou par une dilution d' « invertase concentrate » (Honeywill et Stein); elle s'hydrolyse facilement par la poudre fermentaire d'*Aspergillus niger* et avec une étonnante rapidité en quelques heures par le suc d'escargot.

La parenté très proche de la leucosine avec la laminarine des Phéophycées ne peut faire de doute.

La méthylation qui nous montrerait si les restes de glucose sont bien liés par leur carbone 1 et 3 n'a pu être effectuée, mais les particularités de l'hydrolyse militent bien dans ce sens. La faiblesse du pouvoir rotatoire conduit à penser aussi que le glucose présent y est sous la forme β.

L'analyse chromatographique d'un hydrolysat arrêté en cours de route permet de se faire une idée de la grosseur moléculaire. On y observe en effet six taches nettement séparées, régulièrement disposées entre le spot initial et le glucose final. Il y a en outre une courte traînée due à la confusion de quelques taches rapprochées au départ comme dans l'hydrolysat témoin de laminarine. On peut donc dire que la leucosine est constituée par au moins 8 restes de glucose et certainement un peu plus. La laminarine en contient 16.

Pringsheim ([3]) a récemment critiqué à juste titre le terme de « leucosine » qui ne signifie pas grand'chose et a été attribué à des substances très disparates; il nous semble qu'il y aurait avantage à le remplacer maintenant par le terme de *chrysolaminarine* qui rappellerait à la fois sa nature chimique et son extension biologique.

BOTANIQUE. — *Sur le point végétatif du* Soja hispida *Moench.* Note de M. **Justin Grandet**, présentée par M. Roger Heim.

Le point végétatif de *Soja hispida* est de taille assez grosse et de structure déjà très différenciée dès la germination. Il permet une analyse du fonctionnement de l'anneau initial et présente trois formes successives au cours de l'ontogénie de la plante.

Les points végétatifs du Soja méritent une étude particulière en raison des nombreux travaux analysant le photopériodisme de cette espèce. C'est la variété Rouest 250 qui a été utilisée ici.

On sait, qu'annuel, à tige dressée et ramifiée de 0,70 m environ, le

([2]) P. Ricard, *Les constituants glucidiques des Algues brunes*, Paris, 1932, p. 162.

([3]) E. G. Pringsheim, *Quat. J. micr. Sci.*, 93, 1952, p. 71.

Soja a ses feuilles primordiales simples et opposées; les autres, trifoliées, portées par de longs pétioles sont alternes. Toutes les feuilles, stipulées, sont disposées suivant deux orthostiques. Les fleurs, petites, en grappes axillaires ou terminales, sont portées par la tige principale et les rameaux secondaires.

Dans la graine elliptique, de 5 à 8 mm, l'embryon courbe (8 mm de long) comporte déjà les deux feuilles primordiales opposées, pliées, de 2 mm environ. En coupe longitudinale l'apex de l'embryon a la forme d'un dôme convexe de 150 μ de haut et 140 μ de large et il est bien dégagé des feuilles primordiales. Il a une structure très nette : deux assises tunicales, un corpus individualisé, d'une vingtaine de cellules, un méristème médullaire ayant produit quatre ou cinq files de cellules bourrées de réserves. Cet apex, déjà réalisé dans la graine immature, a eu son activité suspendue lors de la déshydratation de la graine. Cette activité reprend à la germination sous une forme nouvelle, puisque rythme de production des feuilles et formes foliaires sont changés.

L'initiation est rapide : au moment de l'étalement des feuilles primordiales (A_1, B_1) le primordium A_4 est déjà en construction. Il est situé relativement bas sur le côté d'un gros point végétatif en dôme saillant. On y distingue deux assises tunicales, un corpus important et un méristème médullaire qui commence à 70 μ de l'apex et s'élargit progressivement au-dessous de ce point.

Cette description topographique doit être complétée par l'étude des dimensions des nucléoles qui traduit la teneur en acide ribonucléique, des formes et des dimensions vacuolaires, de l'amidon qui peut être présent dans les cellules, par l'étude enfin de la répartition des mitoses.

Par exemple la mesure des nucléoles indique des volumes relatifs moyens de 1 dans la région apicale axiale, de 4,8 dans le jeune primordium, de 1,8 dans le territoire diamétralement opposé au primordium. Par ces divers caractères est mise en évidence une zonation toute différente de la division en tunica et corpus. Tandis que la zone apicale axiale, située au-dessus du méristème médullaire, est pratiquement inactive et constitue le méristème d'attente, l'unité de l'anneau initial défini par Plantefol se révèle soit sur les coupes longitudinales d'orientation diverse, soit sur les coupes transversales.

Trois processus se répètent alternativement à chaque plastochrone :

1. Après que l'aire du point végétatif ait été réduite à son minimum par l'individualisation d'un primordium, elle augmente de nouveau au point opposé, où se formera le prochain initium.

2. L'anneau initial se reconstitue au-dessus de l'aisselle du primordium.

3. A partir du primordium, l'état méristématique gagne les régions

latérales où se fait, postérieurement à celle de la feuille, l'initiation des stipules.

Les deux premiers processus font basculer alternativement l'axe du point végétatif.

Le point végétatif initiateur de feuilles alternes subit des modifications morphologiques au cours du développement. Il est d'abord en dôme. La forme « en plateau » traduit le fait que sur un point végétatif plus large, le nouvel initium se forme plus près du sommet. Vers la fin de la croissance, aux feuilles normales succèdent des feuilles réduites. Le développement du méristème d'attente rend le point végétatif convexe, lorsqu'il s'oriente vers la formation de l'inflorescence terminale.

MYCOLOGIE. — *Culture de la phase gamétophytique d'*Allomyces javanicus *en milieu synthétique liquide*. Note de M. **Gilbert Turian**, présentée par M. Roger Heim.

La phase gamétophytique, haploïde, du cycle évolutif d'*Allomyces javanicus* Kniep a pu être isolée à l'état pur et cultivée de façon durable sur un milieu synthétique liquide additionné d'une substance anticopulante, l'acide borique au 1/10 000e.

Nous avons récemment mis en évidence (1) les propriétés anticopulantes de l'acide borique chez *Allomyces javanicus* Kniep et avons signalé que l'addition de 1/15 000e de cet acide à un milieu nutritif gélosé permet de rompre l'alternance des générations. Cet artifice assure ainsi le facile maintien de la moisissure dans sa phase gamétophytique pure.

Ces données nouvelles viennent de nous permettre de réussir la culture durable de la phase gamétophytique, haploïde [Kniep (2), Sörgel (3), Emerson (4)] d'*Allomyces javanicus* sur le milieu synthétique liquide récemment proposé et utilisé avec succès par Ingraham et Emerson (5) pour la culture de la phase sporophytique, diploïde, de la moisissure.

Voici comment nous avons procédé :

L'inoculum de départ était issu d'une culture gamétophytique pure maintenue sur le milieu habituel amidon-extrait de levure (6) boriqué au 1/15 000e et gélosé. Un petit fragment de cette culture a été déposé dans chacun des 12 erlenmeyers d'une première série dite de triage composée de 4 flacons contenant 20 cm³ de milieu d'Ingraham et Emerson, 4 flacons

(1) G. Turian, *Experientia*, X/12, 1954, p. 498.
(2) *Ber. deutsch. bot. Ges.*, 47, 1929, p. 199.
(3) *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, N. F. Fachgr. 6, Biol. 2, 1936, p. 155.
(4) *Lloydia*, 4, 1941, p. 77.
(5) *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 146.
(6) B. Emerson et D. L. Fox, *Proc. Roy. Soc.* (London), 128 B, 1940, p. 275.

avec le même milieu additionné de 1/15 000e d'acide borique et 4 flocons contenant 1/10 000e de cet acide. L'inoculum ne tarde pas à se développer dans tous les flacons, mais alors que sur les milieux boriqués il s'étend régulièrement en une unique et grosse colonie, on peut constater que sur le milieu témoin la même colonie issue de l'inoculum est accompagnée de 5 à 7 petites colonies satellites. Toutes ces colonies se sont révélées stériles, purement mycéliennes à l'examen microscopique. Nous avons alors décidé de faire usage du « test de l'eau distillée », familier pour l'étude des Saprolégniacées [7], pour révéler la potentialité — gamétophytique ou sporophytique — de ces diverses colonies. Pour cela, un fragment de chacune de ces dernières est prélevé aseptiquement et abandonné 8-12 h dans l'eau distillée contenue dans de petits cristallisoirs recouverts d'un verre de montre. Ce court délai suffit pour que les extrémités hyphales différencient soit des couples de gamétanges mâles et femelles — révélateurs d'un mycélium potentiellement gamétophytique, donc haploïde —, soit des zoosporanges — révélateurs d'un état diploïde. A l'aide de ce test, nous avons pu prouver que la colonie de départ sur milieu témoin est bien restée gamétophytique, mais que toutes les colonies satellites sont de nature sporophytique. En revanche, l'unique colonie mycélienne croissant sur le milieu boriqué est de nature exclusivement gamétophytique.

La présence de l'acide borique dans le milieu liquide a donc constitué une entrave soit à la libération, soit à la copulation des gamètes formés dans les gamétanges introduits avec l'inoculum initial. Ce dernier ne s'est donc développé que par l'extension de ses hyphes. Par contre, sur le milieu témoin, des zygotes ont pu se former et un certain nombre d'entre eux germer, donnant ainsi naissance aux colonies satellites, d'où résulte le caractère mixte — haplo-diploïde — de la culture obtenue.

Disposant dès lors de colonies gamétophytiques pures (milieu liquide boriqué) et de colonies sporophytiques (milieu liquide normal), nous pouvons ainsi envisager l'étude comparative, tant du point de vue de la croissance que du point de vue nutrition-métabolisme, des deux phases du cycle évolutif d'*Allomyces* en milieu liquide.

C'est ce que nous avons abordé dans un permier essai greffé sur notre série, dite de triage, décrite ci-dessus.

Nous avons comparé la croissance — exprimée en poids de récolte mycélienne — des deux phases cultivées séparément sur le milieu d'Ingraham et Emerson [8] boriqué au 1/10 000e, réparti en deux lots de six erlenmeyers contenant chacun 20 cm^3 de milieu (pH ajusté à 7,0 avec KOH). L'acide

(7) G. Klebs, *Jb. wiss. Bot.*, 32, 1898, p. 1; 33, 1899, p. 513; 35, 1900, p. 80; C. H. Kauffman, *Ann. Bot.*, 22, 1908, p. 361; A. J. Pieters, *Amer. J. Bot.*, 2, 1915, p. 529.

(8) *Amer. J. Bot.*, 41, 1954, p. 146.

borique est ajouté en prévision d'une éventuelle libération-copulation de gamètes dans les cultures âgées.

Comme inoculum de la série dite haploïde (N), nous avons prélevé des fragments mycéliens sur l'une des « cultures boriquées » de la série de triage. Pour la série diploïde (2N) nous sommes partis d'une colonie satellite bien distincte, repérée dans l'un des flacons témoins de la série de triage.

Après sept jours de culture à l'étuve à 25° C, nous avons filtré les cultures. Un lavage soigné et une dessiccation à 70° C (selon Ingraham et Emerson) précèdent la pesée des filtres tarés porteurs des mycéliums.

Voici les résultats :

	Récolte (mg poids sec).	pH filtrat.	Odeur filtrat.
Cultures N	30 ± 3	6,0-6,2	Spermatique!
Cultures 2N	29 ± 3	5,6-5,8	Spermatique!

Avant la filtration, nous avons pris la précaution de soumettre les colonies à l'épreuve de l'eau distillée. Tous les petits fragments prélevés sur les colonies N n'ont différencié que des gamétanges et tous les fragments issus de colonies 2N n'ont formé que des zoosporanges, donnant ainsi la preuve du succès de la culture séparée des deux phases de développement d'*Allomyces javanicus* en milieu liquide.

Nous poursuivons l'étude comparative de ces deux phases sur divers milieux synthétiques liquides, en particulier sur celui de Machlis ([9]), récente version améliorée du milieu d'Ingraham et Emerson.

ALGOLOGIE. — *Observations sur l'agent essentiel de la dissolution du calcaire dans les régions exondées des îles coralliennes de l'Archipel des Tuamotu. Conclusions sur le processus de la dissolution du calcaire.* Note (*) de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Roger Heim.

Toute la partie exondée des îles coralliennes est noire ou gris sale. La zone des embruns est tout particulièrement pigmentée et ressemble aux murs noircis des grandes villes industrielles. Cette couleur est due à la présence d'une Algue perforante (non encroûtante), Cyanophycée chroococcale, l'*Entophysalis granulosa* Kützing dont les cellules de 2 à 5 μ sont groupées en petites masses plus ou moins arrondies de 20 à 50 μ. Elle est bien connue dans le monde entier, comme « formant une partie

---

([9]) *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 189.

(*) Séance du 21 février 1955.

essentielle de la « zone noire » de la région des embruns et au-delà » ([1]). Son activité n'a pas été mise en évidence. Elle est brune à la lumière, bleue à l'ombre. L'examen à la loupe binoculaire de n'importe quel morceau de calcaire, coquillier ou corallien de ces régions, nous montre d'innombrables petites masses noires, brunes ou bleues, très voisines les unes des autres (50 à 100 μ). Chacune se trouve dans une petite alvéole plus ou moins profonde, qu'elle remplit totalement si l'on y dépose une goutte d'eau. A sec elle est rétractée. Toutes les surfaces calcaires terrestres sont extraordinairement déchiquetées par l'action de cette petite Algue seule. Sa densité et les immenses étendues sur lesquelles elle est dispersée, nous laisse supposer l'importance des matériaux calcaires qu'elle dissout journellement.

Mais de plus, nous pouvons constater que son activité est telle que, soit par suite de son mode de développement en amas, ou des divers degrés de dureté du substrat, les surfaces qu'elle attaque, présentent une érosion en cupules et en cuvettes. La dalle de roche de plage, constituée presque uniquement de débris d'Algues calcaires, consolidés, de l'îlot Maître à Nouméa, dans sa portion exposée à l'air, est creusée de petites cuvettes irrégulières qui font penser à des alvéoles creusées par des Oursins. Cependant un examen à la loupe binoculaire nous indique qu'il s'agit uniquement de l'œuvre des colonies d'*Entophysalis granulosa*. Les « féos » de Makatea, ceux de la côte Ouest de Kaukura, sont extraordinairement déchiquetés : cuvettes, cupules, séparées par des pointes plus ou moins acérées. C'est encore le résultat de son activité. L'action la plus spectaculaire, peut-être, de cette Algue, c'est la désorganisation des sédiments consolidés. Elle s'introduit, en surface, dans les fissures, entre les grains de sable soudés seulement par leurs points de contact. Elle défait cette union et libère les éléments. Toutes les zones de sédiments consolidés ainsi attaquées s'effritent facilement. Nous pouvons concevoir que cette activité a été la première à permettre l'abrasion par la mer de toutes les zones à sédiments consolidés de la couronne des îles, ouvrant la voie à l'attaque par d'autres éléments biologiques des masses coralliennes plus résistantes. On assiste encore de nos jours au bord du plateau des embruns à ce travail que la vague achève sous nos yeux. Preston Cloud ([2]) pense que cette Algue bleue serait l'agent possible de la formation du « beach-rock », de la consolidation des sédiments. C'est le contraire qui a lieu, elle le désorganise.

Il est nécessaire d'attirer l'attention ici sur un autre résultat, négatif, de l'activité de cette Algue. Entre deux ou trois petites alvéoles, occupées

---

([1]) Geitler, *Cyanophyceæ*, (Blaualgen), Leipzig, 1930.
([2]) *Atoll Res. Bull.*, 1952, n° 12, p. 29.

par deux ou trois colonies, existe une petite zone proéminente non attaquée, dont le pédoncule se rétrécit sans cesse et qui, détachée, deviendra un grain de sable. La quantité de sable produite par ce processus doit être considérable.

Si nous comparons les activités des *Porolithon* ([3]) et d'*Entophysalis*, nous voyons que dans les deux cas elles aboutissent à la formation de cupules et de cuvettes séparées par des aspérités (lapiaz). Nous pouvons en tirer deux enseignements : en premier lieu, toutes les anciennes observations sur l'érosion en cuvettes ou en creux de diverses formes, des calcaires côtiers sont à reprendre. Il est possible d'ailleurs que d'autres Algues ou organismes soient en cause. Ensuite nous pouvons affirmer que la conception actuelle selon laquelle le CO_2 sécrété la nuit par les Algues acidifierait l'eau qui pourrait ainsi dissoudre le calcaire, est purement spéculative. Le résultat de l'érosion présentant une forme donnée, on doit admettre que les deux Algues en question « font leur place », c'est-à-dire que les cupules, cuvettes et alvéoles prennent naissance et se développent par une action de contact. Elles sont creusées progressivement par dissolution de la roche au contact de la paroi de l'Algue sécrétant la substance nécessaire qui doit être un acide organique. Les perforations et galeries complexes de l'*Entophysalis* nous montrent que ce phénomène de dissolution est entièrement sous sa dépendance directe.

L'acide organique sécrété ne peut être l'acide oxalique car son sel est insoluble. Il obstruerait les alvéoles. Les acides citrique et malique ont des sels solubles dans l'eau. C'est une question à l'étude par la culture de ces Algues. En tout cas, c'est un sel organique soluble de calcaire que l'activité des Algues produit et qui passe en solution dans l'Océan d'une part, dans les eaux de ruissellement d'autre part.

L'aspect en cupules ou cuvettes du résultat de l'activité des *Porolithon* aussi bien que d'*Entophysalis*, peut s'expliquer facilement lorsque l'on suit attentivement leur développement. La colonie de *Porolithon* apparaît en un point qui s'élargit progressivement. Mais le centre plus épais, plus actif, creuse davantage le substratum. Des colonies voisines plus ou moins éloignées les unes des autres font de même et bientôt elles se rejoignent par les bordures sur un substrat en saillie.

L'*Entophysalis* se présente par groupes plus ou moins importants de petites colonies. L'érosion ayant lieu par régions bien localisées, il en résulte des alvéoles, cupules et cuvettes de toutes dimensions, avec des limites proéminentes plus ou moins déchiquetées, l'ensemble ayant l'aspect bien connu de lapiaz.

([3]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 806.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Sur un sous-étage de végétation méditerranéen aride froid à Chénopodiacées et la présence de l'étage méditerranéen saharien dans le Bassin de la Moulouya (Maroc).* Note (*) de M. A. **Pujos**, transmise par M. Louis Emberger.

Découverte d'un sous-étage de végétation méditerranéen aride froid individualisé à Chénopodiacées et d'un îlot d'étage méditerranéen saharien dans la vallée moyenne de la Moulouya.

L'ensemble des bassins haut et moyen de la Moulouya appartient, en gros, au sous-étage de végétation méditerranéen aride froid d'Emberger ([1]). Mais, nous avons constaté que les espèces caractéristiques (*Stipa tenacissima, Artemisia herba alba*) manquent dans le couloir central (Missour à Guercif) et y sont remplacées par des Chénopodiacées (dominantes) sahariennes ou présahariennes ([2]), surtout des Salsolées.

Cette différenciation est essentiellement due à un climat particulièrement aride dans les parties basses de la vallée ([2]).

Lorsque l'on descend, soit du Moyen Atlas, soit des Hauts Plateaux, dans la vallée de la Moulouya, on traverse successivement des étages forestiers, puis divers niveaux à alfa-armoise-jujubier-pistachier de l'Atlas.

Au-dessous de ces derniers, occupant la partie axiale de la vallée, commence *le sous-étage de végétation méditerranéen aride à Chénopodiacées*. Il débute par une ceinture à *Haloxylon scoparium* à peu près continue à la limite inférieure de l'alfa, où ces espèces s'associent — l'alfa se localisant aux thalwegs — avec l'*Atractylis* et avec *Lycium intricatum* ssp. *Pujosii* (end.), sous-espèce typique de l'étage en question.

Le sous-étage à Chénopodiacées, floristiquement pauvre, a une physionomie très particulière, spécialement dans les stations salines.

Certaines espèces *ne se trouvent pas en dehors de cette aire*, telles les Salsolées qui s'associent au lyciet : *Halogeton alopecuroïdes, Salsola Sieberi, Salsola gemmascens, Salsola fœtida* var. *glabra, Salsola spinescens, Traganum nudatum*, et, à la partie supérieure, *Haloxylon*; quelques graminées y sont rigoureusement localisées : *Andropogon Schœnanthus*, et plusieurs *Aristida*; etc.

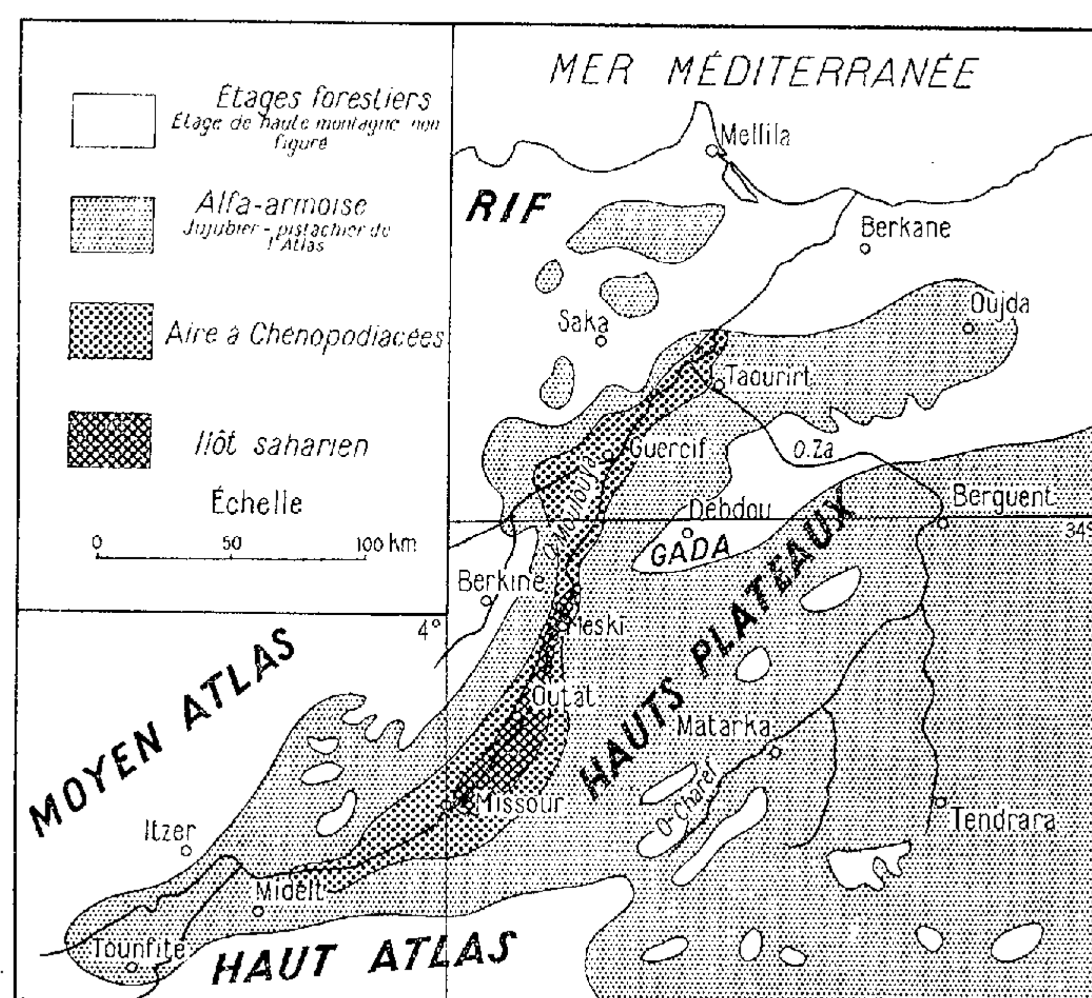
L'endémisme renforce la différenciation floristique de ce sous-étage : *Limonium Pujosii, L. Rungsii, Atriplex malvana*, etc., qui abondent dans certaines stations salines; on peut y ajouter *Salsola gemmascens*, espèce du Turkestan, qui joue, par son aire très disjointe, également un rôle d'endémique moulouyenne.

(*) Séance du 21 février 1955.

([1]) *Mem. h. s. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 1936, p. 62 et carte.

([2]) A. Pujos et Ch. Sauvage, *Bull. Soc. Sc. Nat. Maroc*, 1952, p. 169.

D'autres espèces, si elles ont une répartition moins stricte, *paraissent trouver dans l'aire à Chénopodiacées des conditions optima : Atriplex Halimus, A. glauca, Halogeton sativus, Anabasis aphylla, A. prostrata, Bassia muricata, Ziziphus lotus, Lygeum spartum, Genista uniflora, Launæa arborescens, L. acanthoclada, Anvillea radiata, Asteriscus pygmaeus, Marrubium deserti*, etc.



Enfin, autour d'Outat, s'individualise un îlot central plus xérique encore — pour lequel on peut parler d'étage méditerranéen saharien (3) — caractérisé par *Anabasis oropediorum, Antirrhinum ramosissimum, Aplophyllum tuberculatum, Atractylis Carduus, Carduncellus Duvauxii, Cleome arabica, Ifloga spicata, Farsetia ægyptiaca, Oudneya zygarrhena* (endémique sur gypses), *Zygophyllum gætulum*, etc., avec des espèces du sous-étage aride à Chénopodiacées.

Cet étagement correspond à de nombreux caractères écologiques qui l'expliquent ou du moins l'affirment : la pluviométrie est inférieure à 200 mm à Guercif, et descend vers 160 mm à Missour et à Outat, combinée avec de très fortes températures estivales, surtout dans l'îlot saharien; des palmiers fructifient à Meski et Zerzaïa; le long de la Moulouya moyenne s'amoncellent des nebkhas et des dunes, « formes mineures d'*ergs* », d'après R. Raynal (4).

---

(3) L. Emberger, *loc. cit.*, p. 57.

(4) Communication verbale.

Avec ce dernier, nous avons d'ailleurs constaté aussi que la limite inférieure de l'alfa coïncide avec celle d'un ensemble de phénomènes périglaciaires attribuables à l'avant-dernière période pluviale; ces phénomènes ont déterminé une décomposition superficielle cryonivale des roches qui a abouti à un milieu nettement individualisé : *le milieu des nappes alfatières*. Ces conditions (climato-édaphiques) n'ayant pas existé plus bas, l'alfa n'aurait pas pu s'y étendre.

PHYSIOLOGIE. — *Les métachronoses conditionnées*. Note de M. **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. Robert Courrier.

On peut à l'aide de la méthode chronaximétrique déceler les modifications latentes du fonctionnement nerveux produites par de légers changements du milieu intérieur, la métachronose mesurée sur les nerfs traduisant la répercussion de l'atteinte centrale. C'est ainsi qu'une injection alcalosique (bicarbonate de sodium) augmente les chronaxies tandis qu'une injection acidosique (chlorure d'ammonium) les diminue.

On sait d'autre part, à la suite notamment des travaux de Bykov, que si l'on associe un signal quelconque à un agent modificateur du milieu intérieur, il est possible d'établir des réflexes conditionnés : un abaissement de la glycémie causée primitivement par l'insuline, se déclenche sous l'effet de la seule piqûre.

Nous nous sommes donc demandé si les métachronoses obtenues dans de telles conditions seraient aussi susceptibles d'un conditionnement. Déjà, on avait étudié les modifications des chronaxies nerveuses au cours de l'exécution d'un réflexe conditionné ordinaire [1]. Notre point de vue actuel est différent, puisque c'est la métachronose seule qui est prise comme signe du conditionnement.

Dans les conditions de nos expériences sur le Rat recevant une injection quotidienne, il faut 5 à 7 jours pour obtenir une métachronose chronique permanente (augmentation par le bicarbonate, diminution par le chlorure d'ammonium). Après arrêt des injections, le retour aux valeurs normales demande 7 jours environ. Si à la cessation, on fait chaque jour la piqûre sans rien injecter, les chronaxies restent modifiées bien plus longtemps : de 15 à 17 jours; pendant 8 à 10 jours on a donc affaire à une métachronose conditionnée, indice d'un réflexe conditionné alcalosique ou acidosique à la piqûre. Alors que la piqûre est sans effet immédiat sur les chronaxies

---

[1] A. et B. Chauchard et W. Drabovitch, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1718; *C. R. Soc. Biol*, 116, 1934, p. 959; 119, 1935, p. 76; 122, 1936, p. 57; 124, 1937, p. 530.

du sujet normal, elle allonge ou diminue celles du sujet sensibilisé par le bicarbonate ou le chlorure d'ammonium.

Comme dans les expériences classiques de Pavlov, si l'on redonne de temps en temps l'excitant absolu, par exemple le bicarbonate, la métachronose conditionnée est plus durable : avec trois injections de rappel les 5e, 12e et 17e jours après arrêt de l'administration quotidienne, la métachronose dure 28 jours au lieu de 17. Si par contre on injecte la substance opposée, la métachronose est réduite, par exemple, à 12 jours. Chose curieuse, il y a inversion de l'effet immédiat de la substance opposée à celle dont dépend la métachronose conditionnée : sur de tels sujets, le chlorure d'ammonium fait augmenter la chronaxie, l'effet conditionné de la piqûre associée au bicarbonate l'emporte sur l'action propre du chlorure d'ammonium. Ceci est à comparer avec les inversions de réflexes absolus signalés par Bykov.

Si en même temps que l'injection on fait entendre le son d'un sifflet ou si l'on allume une lampe, stimuli normalement sans effet chronaxique, on peut en 5 à 7 jours créer une métachronose conditionnée au son ou à la lumière qui dure 23 jours, plus que l'effet de piqûre. On peut aussi greffer secondairement la réponse au son sur la réponse à la piqûre : bicarbonate 5 jours, piqûre 3 jours, piqûre plus sifflet 6 jours, métachronose au sifflet de 23 jours.

Si l'injection est faite sous narcose à l'éther, malgré la permanence de son efficacité alcalosique, la suppression de son effet immédiat sur l'écorce cérébrale fait qu'aucune métachronose conditionnée à la piqûre n'est plus réalisable. Cependant la narcose elle-même peut devenir source de la métachronose conditionnée : si chaque jour on anesthésie l'animal, passée la période des injections sous narcose, une métachronose conditionnée de 19 jours se produit.

Sans rendre l'écorce cérébrale inexcitable comme le fait l'éther, sans donc supprimer l'arrivée corticale des messages sensoriels, l'injection quotidienne préalable de chlorpromazine en empêchant de par son action sur les centres de la base du cerveau la production de la métachronose fait également qu'aucun conditionnement n'est observable avec notre méthode sous l'effet du bicarbonate associé à la piqûre ou au son.

On voit donc qu'il est possible de mettre en évidence des réflexes conditionnés en prenant pour test les modifications des chronaxies nerveuses, de même que Popov en observait sur l'électrocorticogramme. Il y a là une méthode intéressante pour l'étude des réactions de conditionnement dont nous nous proposons de tirer parti.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les parabioses hétérogènes d'organes embryonnaires en culture* in vitro. Note de MM. **Étienne Wolff** et **Daniel Bresch**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous appelons parabioses « hétérogènes » des associations d'organes de nature différente. Nous avons réuni deux à deux, sur le même milieu de culture, des fragments provenant des organes suivants de l'embryon de poulet : foie, mésonéphros, poumon, thyroïde, rate. Les combinaisons sont isochroniques ou anachroniques, suivant que les partenaires, prélevés entre le 6e et le 13e jour d'incubation, sont de même âge ou d'âge différent. Pour la culture et la parabiose, nous avons utilisé la technique habituelle de notre laboratoire (1). Les deux explants sont réunis par leurs surfaces de section, ce qui facilite éventuellement l'interpénétration de leurs structures.

Le but de ces recherches était de préciser les affinités et les réactions de deux organes mis en contact, qui jamais ne s'affrontent dans la morphogénèse normale. Des travaux antérieurs avaient montré à l'un de nous que des explants associés, en combinaison homoplastique ou xénoplastique, peuvent collaborer à édifier des structures communes (2) et (3). Les associations hétérogènes des organes nommés ci-dessus ont montré les tendances générales suivantes :

1° Formation d'une membrane commune et continue, constituée soit par les tissus conjonctifs, soit par les cellules épithéliales des deux explants, soit par les deux catégories d'éléments, ainsi que cela a déjà été décrit par l'un de nous (3).

2° Tendance générale des deux explants à se souder solidement par un pont commun de mésenchyme. Ces deux premières propriétés suffisent à expliquer que la ligne de séparation entre les deux partenaires disparaisse complètement à l'aspect extérieur.

3° Dans plusieurs cas, en particulier quand l'un des explants est constitué de cordons épithéliaux (foie, thyroïde), celui-ci tend à former un cortex épithélial à la périphérie de l'autre organe, ou bien il s'insinue dans les espaces vides entre les tissus propres du partenaire. Les explants de foie manifestent cette propriété de façon remarquable. Ils se moulent sur les surfaces qui leur sont offertes et pénètrent parfois dans l'intimité des

---

(1) É. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439; *J. Exp. Zool.*, 119, n° 3, 1952, p. 381-399.

(2) É. Wolff et J. P. Weniger, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 936; *J. of Embryol. exp. Morph.*, 2, n° 2, p. 161-171.

(3) É. Wolff, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 357-369.

tissus du partenaire (exemple : mésonéphros-foie, poumon-foie, foie-thyroïde).

4° Certains explants, s'ils sont plus grands que leur partenaire, ont une propension à l'englober complètement. Cette propriété, distincte du phénomène précédent, est spécialement manifestée par le poumon, et aussi par le mésonéphros. Exemples : associations poumon-rate, poumon-foie, poumon-mésonéphros, poumon-thyroïde, mésonéphros-thyroïde. Cette tendance est encore renforcée quand le petit explant est une glande constituée de cordons épithéliaux (foie, thyroïde) qui facilitent la pénétration. Cependant, dans certains cas, et suivant les dimensions respectives des deux explants, la tendance du foie à former le revêtement de l'ensemble l'emporte sur l'action enveloppante du partenaire (foie-poumon). Il convient de noter que parfois l'enveloppement est accompagné de la formation d'une membrane conjonctive qui entoure l'explant étranger (exemple : poumon-thyroïde).

5° Dans le cas où les tissus propres aux deux explants sont très intriqués, les tissus des deux organes peuvent collaborer à former des structures communes; il en est ainsi d'organes constitués de tubes ou de cordons épithéliaux. Ainsi un canalicule du mésonéphros peut compléter un canal bronchique; les deux formations se mettent bout à bout et referment vraisemblablement un tube sectionné au moment du prélèvement. Des cellules hépatiques ou thyroïdiennes peuvent former une partie de l'épithélium de bordure de canaux pulmonaires. Elles se substituent alors à l'épithélium propre de ces tubules, qui a difflué ou s'est résorbé. Dans d'autres cas, il semble au contraire que des lumières apparaissent dans un tissu encore compact (thyroïde), au voisinage immédiat de structures tubulaires (poumon ou mésonéphros). Celles-ci exerceraient une sorte de contagion sur les tissus voisins étrangers, démontrant une action morphogène inductrice. Il n'est pas toujours possible de déceler lequel des deux phénomènes est en cause : substitution de tissus à la périphérie d'un canal déjà formé, ou imitation d'une structure définie par des tissus encore peu différenciés, au contact de celle-ci. Il semble que les deux processus puissent se réaliser.

En définitive, nous voyons que différents degrés d'associations peuvent se réaliser entre organes de nature différente : depuis la formation d'une membrane commune et la fusion des tissus mésenchymateux jusqu'à l'intrication des structures et la participation des tissus spécialisés à des formations communes. Il convient toutefois de remarquer que ces structures mixtes ne sont pas la règle dans les expériences relatées ici. Elles se présentent uniquement là où l'occasion de voisiner est donnée aux tissus étrangers, c'est-à-dire à proximité du plan de suture. Ces associations intimes sont favorisées par le découpage des deux explants en menus frag-

ments et leur rassemblement en une mosaïque complexe, où les chances de collaboration sont beaucoup augmentées, suivant la technique préconisée ailleurs ([3]). Ces collaborations rappellent les organes-chimères décrits par l'un de nous dans les associations xénoplastiques ([3]). Elles montrent en outre des affinités entre deux structures épithéliales de nature et d'origine différentes, des influences s'exerçant de l'une à l'autre par substitution ou par contagion.

EMBRYOLOGIE. — *Les besoins spécifiques en acides aminés de la syrinx de l'embryon de poulet, cultivée* in vitro *sur un milieu entièrement synthétique.* Note de Mme **Emilienne Wolff**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons montré dans une Note récente avec M. Kieny et K. Stenger-Haffen quels étaient les besoins minimum communs en acides aminés des gonades, de la syrinx et des tibias de l'embryon de poulet, explantés sur un milieu entièrement synthétique ([1]). Ce milieu de base (M) contient, comme seules sources de l'azote, de la cystéine, de l'arginine, de la méthionine, de la lysine et de l'histidine.

J'étudie dans ce travail les besoins spécifiques de la syrinx de l'embryon de poulet, explantée entre 7 jours et demi et 9 jours d'incubation. J'ai essayé d'améliorer les conditions de culture de la syrinx en étudiant systématiquement 19 acides aminés qui ont été ajoutés séparément, un à un, dans des concentrations variées, au milieu de base (M).

Les critères qui me permettent d'apprécier la valeur d'un milieu de culture sont la qualité de la différenciation, l'allongement du diamètre transversal de l'anneau précartilagineux inférieur qui se dessine le premier après 2 à 3 jours de culture et le pourcentage de survies (*voir* le tableau).

1° L'asparagine, la phénylalanine, la sérine, le glycocolle et le glutathion permettent une croissance, une survie et un pourcentage de très bonnes différenciations, nettement supérieurs à ceux du milieu de base M.

L'asparagine et la sérine sont toutes deux favorables aux organes contenant du cartilage (syrinx et tibia).

2° L'ornithine et le tryptophane améliorent la survie et la croissance de la syrinx, mais non la différenciation par rapport à M.

3° La proline et la tyrosine favorisent la survie et la différenciation mieux que ne le fait M.

4° La leucine, la glutamine, la valine, l'isoleucine, l'alanine favorisent la croissance de la syrinx, mais diminuent le pourcentage de différenciations et de survies par rapport à M.

([1]) M. Kieny, K. Stenger-Haffen et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1426.

Il convient de remarquer que la thréonine, l'acide glutamique, l'hydroxyproline, le glycocolle, la phénylalanine, l'ornithine et l'asparagine favorisent la survie des gonades, de la syrinx et des tibias.

Acides aminés éprouvés.	Nombre d'explants.	Moyenne des % de croissance du diamètre.	% de survies après une culture de 5 j.	7 j.	9 j.	12 j.	% de très bonnes différenciations.	Teneur pour 100 cm³ de milieu M complet.
Base M témoin...	108	11	70	40	22	12	61	–
Glycocolle.......	42	23+	85+	52+	28+	12	68+	0,8
Ornithine........	33	19,5+	81+	50+	23	13	55—	0,8
Asparagine......	27	17+	94+	55+	27+	22+	94+	0,8
Leucine.........	29	17+	55—	35—	27+	–	35—	0,8
Phénylalanine....	30	16+	100+	70+	40+	–	85+	0,8
Glutamine.......	30	15,5+	65—	15—	5—	–	20—	0,8
Valine..........	36	15,5+	62—	29—	29+	12	37—	0,8
Isoleucine.......	30	15+	75+	30—	20	–	55—	0,8
Sérine..........	44	14+	90+	44+	42+	27+	65+	0,8
Acide aspartique..	27	14+	78+	39	22	–	80+	0,8
Tryptophane.....	35	14+	82—	64+	47+	17+	57	0,8
Glutathion.......	32	13+	93+	50+	40+	25+	75+	0,02
Proline..........	28	12	73+	56+	47+	15+	84+	0,8
Taurine.........	29	12	89+	42+	35+	25+	52—	0,8
Hydroxyproline..	28	11	100+	76+	76+	23+	53—	0,8
Thréonine.......	26	11	76+	53+	35+	30+	52—	0,8
Tyrosine........	43	11	75+	39	30+	20+	65+	0,20
Acide glutamique.	32	11	87+	88+	80+	37+	62	5,6

N. B. — Le signe + indique une amélioration par rapport au milieu M; le signe — indique une perte par rapport au milieu M.

Conclusion. — Les 18 acides aminés et le glutathion éprouvés, sans être essentiels, agissent donc favorablement, soit sur l'un, soit sur l'autre des caractères pris comme critères. L'asparagine, la sérine, la phénylalanine, le glycocolle et le glutathion, agissent sur les trois caractères simultanément.

Il convient de remarquer que, mis à part un groupe commun aux différents organes cultivés en milieu synthétique, les acides aminés favorables ne sont pas les mêmes pour la syrinx et le tibia. On peut rapporter cette différence au fait que le tibia est déjà cartilagineux au moment de l'explantation, alors que la syrinx doit faire entièrement la synthèse de ses cartilages.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les besoins nutritifs spécifiques des gonades de l'embryon de poulet cultivées en milieux synthétiques.* Note de Mme **Katy Stenger-Haffen**, présentée par M. Maurice Caullery.

Au cours de nos recherches en collaboration avec Ém. Wolff et M. Kieny, sur les conditions de nutrition des organes embryonnaires en culture *in vitro*, nous sommes arrivées à définir un milieu minimum répondant aux besoins communs de trois catégories d'organes : syrinx, tibias et gonades. Ce milieu que nous appelons milieu de base contient cinq acides aminés : cystéine, méthionine, arginine, histidine et lysine. Nous avons aussi montré que ce milieu pouvait être amélioré par l'addition de l'un ou l'autre des acides aminés suivants : ornithine, thréonine, asparagine, hydroxyproline (1).

Dans le présent travail je me propose d'étudier d'autres constituants spécifiquement favorables à la survie et à la différenciation sexuelle des gonades de l'embryon de poulet.

Au total, 18 acides aminés qui entrent dans la composition des milieux synthétiques complexes ont été éprouvés (2), (3). Nous les avons ajoutés un à un au milieu de base après avoir déterminé la concentration optima pour chacun.

Essais d'amélioration de la survie par des acides aminés. — Les gonades prélevées, soit avant, soit après le stade de la différenciation sexuelle ont été cultivées pendant 13 jours. Au bout de ce temps, 70 % des explants sont encore en survie sur le milieu de base. L'addition de l'un ou l'autre des acides aminés suivants : tryptophane, glutathion, proline, sérine, taurine, glutamine ne change pas sensiblement les conditions de survie. Par contre l'ornithine, la thréonine, l'asparagine, l'hydroxyproline, favorables également aux syrinx et aux tibias, améliorent le milieu de base. Il en est de même de la valine, de la phénylalanine, du glycocolle, de l'acide aspartique et de l'acide glutamique. La proportion des explants en survie atteint 80 à 90 % au bout de 13 jours. Ces milieux sont encore capables de prolonger la survie de certains explants jusqu'à 27 jours. L'addition de tyrosine, de leucine ou d'isoleucine diminue la valeur du milieu de base. Le nombre d'explants en survie à la fin de la culture dépasse rarement 60 %.

Action des différents acides aminés sur la différenciation des gonades. — Les gonades gauches, prélevées au stade du début de la différenciation sexuelle, à 7 jours et demi d'incubation, ont été cultivées pendant 5 à 7 jours.

(1) M. Kieny, K. Stenger-Haffen et É. Wolff, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1426.
(2) É. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 857.
(3) É. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et É. Wolff, *J. Embr. exp. Morph.*, 1, 1953, p. 55-84.

Les gonades droites ont été explantées séparément sur le milieu standard, afin de servir de témoins de la différenciation des gonades gauches. Rappelons que les gonades de l'embryon de poulet, cultivées en milieu standard naturel et sur les milieux synthétiques complexes, évoluent normalement en testicules dans le cas du sexe ♂, d'une manière aberrante en ovotestis dans le cas du sexe ♀ (3) et (4).

L'investigation histologique nous a permis de sélectionner un certain nombre d'acides aminés particulièrement favorables à la différenciation des gonades des deux sexes. Ce sont : l'ornithine, la thréonine, l'hydroxyproline, le glycocolle, le tryptophane, la glutamine et la phénylalanine. Les gonades ♂, explantées sur ces milieux, évoluent en testicules caractéristiques. Ils sont fertiles dans la grande majorité des cas. Ils diffèrent peu des testicules témoins cultivés sur le milieu standard. Les gonades ♀ acquièrent la structure d'ovotestis aussi différenciés que ceux cultivés sur le milieu synthétique complexe (3). Le cortex, bien développé, est nettement séparé de la médullaire testiculaire par une membrane basale. On y trouve de nombreuses ovogonies. Les mitoses sont également très fréquentes dans les tissus somatiques des testicules et des ovaires.

Notons que l'asparagine, l'acide aspartique et la leucine semblent réduire la valeur du milieu de base pour la différenciation des gonades femelles. On observe fréquemment sur ces milieux des ovotestis à cortex très peu développé ou même inexistant. La différenciation des gonades mâles ne semble pas inhibée.

Conclusion. — L'analyse systématique des acides aminés entrant dans la composition des milieux synthétiques complexes a montré :

1° que certains acides aminés, sans être indispensables, sont capables d'améliorer à la fois la survie et la différenciation des gonades cultivées sur le milieu minimum. Ce sont : l'ornithine, la thréonine, l'hydroxyproline et le glycocolle;

2° que les acides aminés (glutamine, tryptophane, phénylalanine), bien que moins aptes à prolonger la survie, sont néanmoins spécifiquement favorables à la différenciation.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Chute du nombre des gonocytes consécutive à l'agénésie unilatérale du mésonéphros chez* Pleurodeles Waltlii *Michah.* Note de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons signalé (1), chez le Pleurodèle, que l'agénésie unilatérale du mésonéphros provoquée par le blocage de l'uretère primaire, déter-

(4) É. Wolff et K. Haffen, *Ann. Endocrinol.*, 13, 1952, p. 724-731.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1079 et 238, 1954, p. 162.

minait une déficience et même une absence de la gonade située du côté opéré. Les observations suivantes sont basées sur l'étude histologique et la reconstitution d'animaux fixés à tous les âges, depuis l'opération de blocage au stade neurula jusqu'à la métamorphose.

Les premiers gonocytes émigrant de l'endoderme ont pu être repérés chez les larves âgées de neuf jours, soit cinq jours après l'opération et trois avant le stade correspondant à l'éclosion, à la température moyenne de 17°. Ils sont groupés en quatre ou cinq îlots bien distints, de chaque côté du mésentère dorsal, entre le myotome et le tube digestif. Du côté opéré, les gonocytes apparaissent en même temps et en même nombre que du côté normal, mais les îlots n'étant pas limités latéralement par l'uretère primaire, s'étalent plus largement sous le myotome.

Du côté normal non opéré, les premiers éléments du blastème mésonéphrétique apparaissent deux semaines après la ponte dans la région antérieure du futur mésonéphros et les îlots de gonocytes s'allongent. A quatre semaines, la larve mesurant 16 mm, on compte 25 nodules mésonéphrétiques du côté normal. Ces nodules présentent une organisation tubulaire qui va en décroissant dans le sens antéro-postérieur. Les gonocytes se sont disposés en file et la gonade commence à être pédiculisée.

Du côté opéré, le blastème mésonéphrétique commence à être visible à trois semaines. Les gonocytes restent groupés plus longtemps; quelques-uns seulement se disposent en file. Mais, d'un côté comme de l'autre, jusqu'au stade 16 mm, le nombre des cellules germinales primordiales demeure constant et oscille autour d'une cinquantaine. Du côté normal, la crête génitale est continue, cependant que du côté opéré c'est seulement aux niveaux où les gonocytes ont pu se disposer en file que l'ébauche génitale se montre pédiculisée. Par conséquent les gonocytes apparaissent normalement en absence d'uretère primaire, mais la présence de celui-ci est nécessaire pour entraîner l'élongation de la crête génitale.

Au stade 16 mm, la larve commence à s'alimenter; du côté normal le mésonéphros se différencie activement, les cordons sexuels issus du blastème rénal s'enfoncent dans le pédicule de la crête génitale pour constituer la medulla. Dès lors, le nombre des gonocytes croît rapidement de 50 à 150 environ au stade 23 mm, puis à plus de 400 au stade 31 mm.

Du côté opéré, trois ou quatre nodules mésonéphrétiques seulement sont en place et présentent une organisation tubulaire; quelques autres nodules de blastème sont également présents, mais demeurent à l'état d'amas indifférenciés. On assiste alors à une chute brutale du nombre des gonocytes. Le nombre initial de cinquante tombe à sept et même quelquefois moins. Ceux qui sont restés groupés sous le myotome se cytolisent et, parmi les cellules germinales qui ont pu migrer normalement le long de la

crête génitale, *seules demeurent celles qui se trouvent en face des nodules mésonéphrétiques*, les autres disparaissent.

Le tableau suivant exprime l'accroissement du nombre des gonocytes du côté normal et leur diminution du côté opéré après le stade 16 mm.

Longueur de la larve (mm)...	8,5.	14.	16.	18.	20.	23.	26.	31.
Gonocytes du côté normal.	51	52	50	90	104	150	210	Plus de 400
Gonocytes du côté opéré...	54	48	49	7	10	9	15	35

Du côté opéré, il ne reste finalement que quelques gonocytes privilégiés, au niveau desquels le blastème mésonéphrétique est présent. Dans ces zones, les gonocytes vont se multiplier et édifier un élément de gonade avec cortex et medulla, mais présentant une très grande déficience initiale. Cette gonade vestigiale va croître très lentement jusqu'à la différenciation sexuelle. La très grande déficience cortico-médullaire initiale continue à se faire sentir et s'accentue même par rapport à la gonade normale. Plus tard, à mesure que la larve grandit, la glande génitale du côté non opéré inhibe de plus en plus celle qui évolue du côté opéré. Dans certains cas l'inhibition est totale et, à la métamorphose, on ne trouve plus de gonade du côté bloqué.

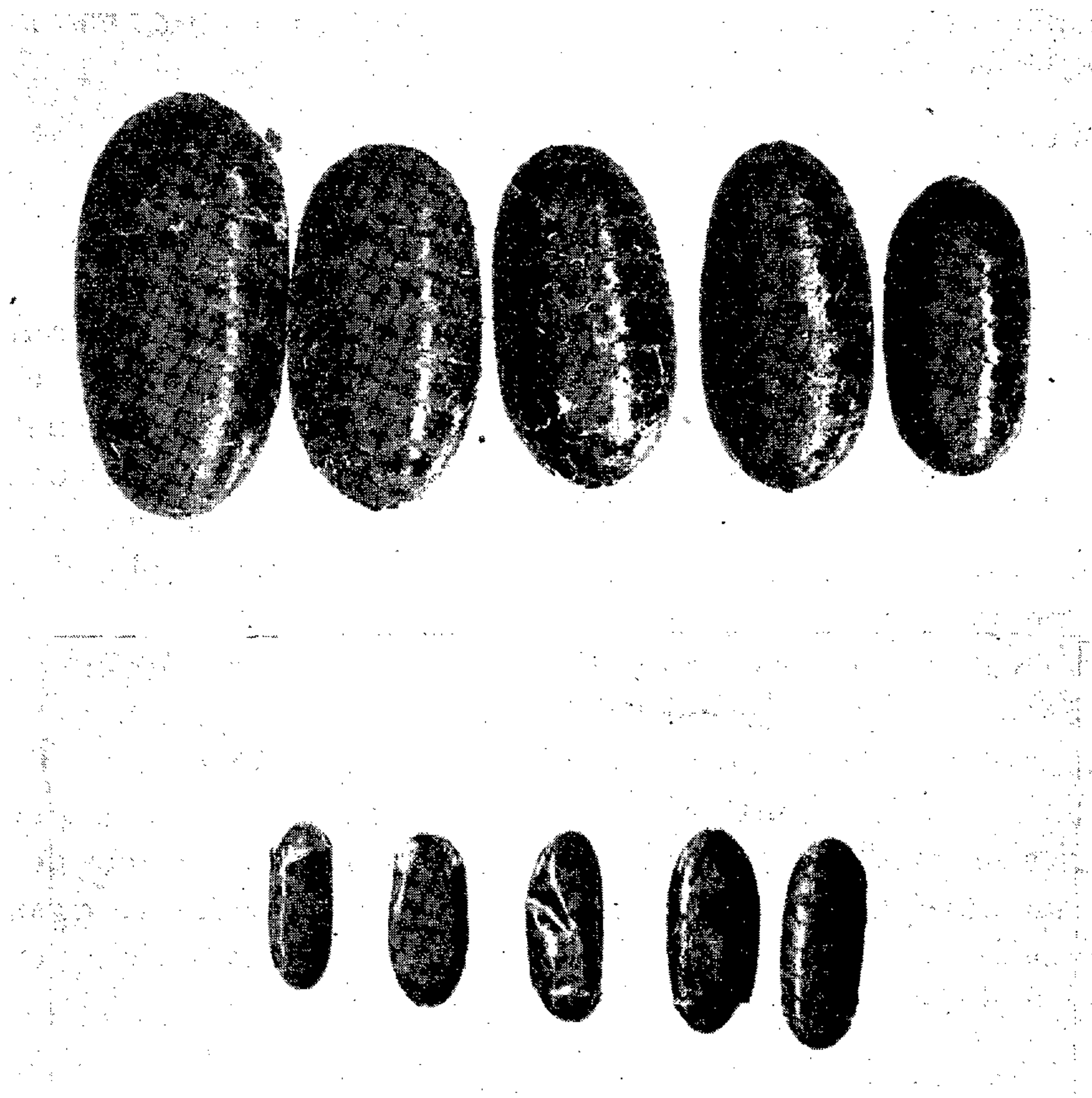
Ces observations montrent qu'initialement l'absence de medulla entraîne une inhibition de la multiplication des gonocytes primordiaux dans l'ébauche corticale, tant dans l'évolution mâle que femelle. L'édification normale initiale d'une gonade implique la participation synergique de ses deux territoires fondamentaux : cortex et medulla. La déficience de celle-ci entraîne un déséquilibre qui se traduira par le caractère vestigial de la gonade dans les deux sexes, sans altérer qualitativement toutefois la nature finale de la différenciation sexuelle.

BIOLOGIE. — *Survie des larves endophages de Tachinaires à une mort prématurée de leur hôte par maladie.* Note de M. **Émile Biliotti**, présentée par M. Émile Roubaud.

La plupart des insectes parasites endophages abandonnent le corps de leur hôte encore vivant ou qu'ils viennent de tuer, à un stade déterminé du développement de celui-ci et le succès du parasitisme exige que la proie reste vivante jusqu'à ce moment.

De multiples causes peuvent amener une mort prématurée de l'hôte; parmi celles-ci, un rôle particulièrement important est joué par les agents infectieux. Au cours des épizooties de maladies à virus, par exemple, les chenilles meurent fréquemment à leur avant-dernier stade larvaire, alors qu'elles hébergent des larves de Tachinaires. Nous avons été amené à examiner plusieurs cas de cet ordre.

Le premier concerne *Thaumetopoea pityocampa* Schiff., La larve de ce Lépidoptère est attaquée par la Tachinaire *Phryxe secunda* BB. dont l'asticot mûr abandonne son hôte à la fin du 4e stade larvaire ([1]); ces chenilles sont, de plus, atteintes d'une virose récemment caractérisée par



Chenophorocera pavida Meig. : *En haut*, pupes issues de chenilles saines (*Malacosoma neustria*); *en bas*, pupes issues des mêmes chenilles atteintes de virose (même grossissemaut).

C. Vago ([2]) et qui, dans les conditions naturelles, les tue fréquemment au 4e stade. En récoltant des chenilles récemment tuées par la polyédrie, nous avons obtenu, après un délai de plusieurs jours, la sortie d'asticots de *Phryxe* qui ont donné des pupes et des adultes viables; les dimensions des pupes ainsi obtenues pouvaient atteindre le cinquième seulement de la normale.

Un autre cas concerne la Tachinaire *Ctenophorocera pavida* Meig. Cette

---

([1]) E. Biliotti, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 915.
([2]) *Ann. Épiph.*, 4, (3), 1953, p. 319-332.

espèce, très polyphage, peut vivre en particulier aux dépens de *Malacosoma neustria* L.

L'asticot du 1er stade, issu d'un œuf microtype ingéré par la chenille, vit dans les glandes séricigènes; c'est à l'intérieur de celles-ci qu'il subit la mue du 1er au 2e stade; ensuite il les quitte pour aller percer le tégument de l'hôte, de préférence à l'une des extrémités du corps et vivre dans la « gaine cutanée secondaire » qui se constitue en ce point.

Dans un élevage au laboratoire de *M. neustria* hébergeant des *C. pavida* et atteint d'une brutale épizootie de polyédrie au 4e stade larvaire (maladie en cours de description par C. Vago), des cadavres de chenilles ont donné des asticots de la Tachinaire jusqu'à sept jours après la mort.

Au moment où la mortalité s'est déclenchée, les larves de *Ctenophorocera* étaient, dans leur ensemble, au 2e stade larvaire, dans la gaine cutanée; à partir de ce point de leur développement, elles ont été capables de survivre et de terminer leur croissance aux dépens du cadavre de l'hôte. Les pupes ainsi formées (moins du dizième de la taille normale) ont donné des mouches viables et fertiles. La première série d'œufs mûris par une de ces dernières comportait moins du quart du nombre fourni par une femelle normale, mais ces œufs se sont montrés parfaitement viables.

Des faits semblables ont été également observés avec *C. pavida*, ayant pour hôte *Plusia gamma*, au cours d'une épizootie de virose.

Ainsi les larves de Tachinaires à l'intérieur de leur hôte possèdent la faculté d'accélérer leur développement et de survivre à une mort prématurée de leur proie. Pour les espèces envisagées, cette faculté paraît se manifester dès le 2e stade larvaire, lorsque l'asticot est engagé dans une « cheminée respiratoire ».

Les adultes ainsi produits sont de taille et de fécondité réduites, mais leur rôle peut être essentiel pour le maintien de l'espèce dans le cas de vastes épizooties. Ce fait constitue un cas particulier des interactions entre entomophages et agents pathogènes, dont l'étude est primordiale pour expliquer les fluctuations des équilibres biocénotiques.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur un mode d'activation du pouvoir de régénération chez un Batracien anoure,* Alytes obstetricans. Note de M. **Maurice Lecamp**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On considère que la régénération des membres chez les Batraciens est conditionnée, entre autres facteurs, par la formation d'un blastème duquel se développe le régénérat. Chez les Anoures, où le pouvoir de régénérer se perd assez tôt avant la métamorphose on observe corrélativement l'absence d'édification d'un blastème. Nous avons pensé pouvoir déter-

miner sa formation et, par celà, provoquer une régénération qui normalement ne se réalise plus, par apport d'une structure homologue à l'extrémité d'un moignon de membre.

A cet effet, des têtards de Crapaud accoucheur, *Alytes obstetricans*, sont amputés de la presque totalité de leurs deux membres postérieurs, à un stade de développement et à un même niveau qui représentent la limite du pouvoir de régénération. Le moignon du membre gauche, laissé tel, sert de témoin; à l'extrémité du droit est implanté un blastème de régénération de membre de larve âgée ou de toute jeune Salamandre, *Salamandra maculosa* ([1]).

Sur 21 animaux opérés, 12 donnent un régénérat à droite et rien à gauche, 5 ne régénèrent ni d'un côté ni de l'autre, 1 régénère des deux côtés et 3 à gauche seulement.

Les greffes pratiquées du côté droit influencent donc favorablement la régénération. Celle-ci est d'importance variable, elle reste atypique. Les figures ci-dessous illustrent trois exemples de régénérats obtenus.



Cette régénération n'est pas le résultat du développement du greffon en dehors de toute réaction régénérative du moignon de membre. En effet, ce greffon n'est pas viable, il y a incompatibilité entre lui et l'hôte : des blastèmes semblables implantés sur le dos de mêmes têtards, en dehors d'un territoire de régénération de membre, ne se développent pas, ils sont résorbés plus ou moins rapidement sans donner lieu à une quelconque régénération. Toutefois, vis-à-vis de l'hôte, le greffon n'est pas inactif. Dès son implantation, il y provoque localement une réaction inflammatoire à prédominance conjonctive. On observe une accumulation importante de lymphocytes qui viennent à son contact, l'entourent, en dissocient sa structure et, à sa place, forment un nodule conjonctif qui, en l'absence

([1]) L'utilisation soit de larves soit de jeunes Salamandres est indifférente pour les résultats. Le choix est conditionné par les tailles respectives du greffon et de son support.

d'influence morphogénétique, ne s'organise pas et disparaît ultérieurement ([2]). Les cellules de régénération du greffon, caractérisées par leur gros noyau, au début, montrent des figures de mitoses plus ou moins aberrantes et abortives, elles disparaissent sous l'invasion des lymphocytes. Ceux-ci ne restent pas dans leur état initial; au cours de la réaction, ils évoluent vers un type cellulaire à noyau plus gros, ovale, plus clair, à cytoplasme plus abondant. Ils se rapprochent, par leur aspect, d'une part, du fibrocyte, et d'autre part, de la cellule mésenchymateuse. On observe aussi des histiocytes mais peu nombreux.

L'examen histologique du greffon, non plus sur le dos mais à l'extrémité du moignon de membre amputé, montre une réaction de caractère général semblable. Il s'y ajoute, toutefois, un plus grand nombre d'éléments émigrés du moignon, en particulier d'origine musculaire. Le greffon est résorbé comme précédemment.

Sous les deux aspects, en position hétérotopique et orthotopique, le blastème greffé joue nettement un rôle attractif sur les cellules de l'hôte. Chez ce dernier, comme tout corps étranger la provoquerait, le greffon détermine une réaction inflammatoire de défense mais limitée dans ses effets en raison vraisemblablement d'une faible différence de « qualité » des milieux, hôte et greffon, en présence ([3]).

Dans le cas de greffe orthotopique, l'ensemble des cellules émigrées, sous l'influence de la base d'implantation s'organise en un blastème duquel se développe un régénérat. Il y a remplacement d'une structure par une autre. Si dans les conditions de notre expérience, la greffe provoque et active nettement la régénération, il n'en reste pas moins que celle-ci dépend des possibilités évolutives des éléments cellulaires constituant l'appendice sollicité à régénérer. En effet, l'importance des régénérats obtenus est corrélative de l'état de différenciation des animaux lors de l'expérimentation, plus leur stade ontogénétique est avancé plus la régénération est déficiente.

Par ailleurs, en dehors de l'activation des cellules du moignon de membre, et en même temps, on peut considérer que le greffon modifie les actions compétitives entre cicatrisation et régénération. L'épithélium du moignon, qui croît sur le greffon et le recouvre rapidement, se modèle en une *forme* favorable à l'accumulation des cellules activées.

([2]) Au début, les lymphocytes sont accompagnés de nombreux leucocytes polynucléaires et peu d'éosinophiles.

([3]) On peut supposer que l'existence de mitoses, chez le greffon indique une tendance d'adaplation de celui-ci à son nouveau milieu.

RADIOBIOLOGIE. — *Radiosynthèse de l'urée.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un nouveau mode de synthèse de l'urée est obtenue par l'action des rayons X sur une solution méthylique de chlorure de méthylène, d'ammoniaque et de *m*- phénylènediamine.

La radioformation de l'urée apporte une preuve supplémentaire du pouvoir de synthèse des rayons X, quand ils agissent sur des molécules, simples et de faible poids moléculaire, en présence d'oxygène (¹).

Le milieu irradié est constitué par une solution méthylique (32 cm^3 de CH_3OH), de chlorure de méthylène (4 cm^3), d'ammoniaque (0,25 cm^3 d'une solution aqueuse à 22° Bé) et de *m*-phénylènediamine (250 mg).

L'irradiation est effectuée avec le rayonnement du tungstène (tube Machlett, sous 37,5 kV et 40 mA; filtration par 0,5 mm de bérylium; distance de l'anticathode à la surface irradiée, 5 cm; intensité à la surface du liquide, 200 000 r/mn; épaisseur de la couche irradiée, $\sim$ 3 mm) et avec un barbotage d'oxygène.

Après l'irradiation, l'urée est précipitée par la méthode de Fosse : 10 cm^3 de la solution irradiée sont additionnés de 20 cm^3 de CH_3CO_2H et de 1,5 cm^3 d'une solution méthylique contenant 10 % de xanthydrol. Après un repos de 40 mn, le précipité est essoré, lavé successivement avec CH_3CO_2H et CH_3OH et séché à 100°. Ce précipité présente tous les caractères de la xanthylurée : il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, soluble dans un mélange équimoléculaire de CH_3CO_2H et de HCO_2H d'où la xanthylurée est précipitée par l'eau. Sa teneur en azote est égale à 6,665 % (théorie, 6,66 %).

Cette radiosynthèse de l'urée présente les caractéristiques suivantes :

1° La composition du milieu irradié ne peut varier que dans des limites très étroites.

2° La radiosynthèse reste d'abord proportionnelle à la dose de rayons X puis elle reste stationnaire et diminue quand cette dose dépasse $1,5.10^6$ r, tandis qu'apparaît une coloration bleue de plus en plus foncée (tableau I) :

Tableau I.

Dose de rayons X. (*r*).	Xanthylurée (pour 100 cm^3 de solution) (mg).	Dose de rayons X. (*r*).	Xanthylurée (pour 100 cm^3 de solution) (mg).
0	0	$1,5.10^6$	641
$0,75.10^6$	350	2.10^6	600
10^6	492		

(¹) *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 262.

3° Les rayons ultraviolets se comportent de la même façon que les rayons X.

4° La présence de *m*-phénylènediamine est indispensable : en son absence, aucune synthèse ne peut être obtenue. D'autre part, la méta-, seule, est efficace; l'ortho- et la para- sont sans action. La concentration en *m*-phénylènediamine présente un optimum très marqué (tableau II) :

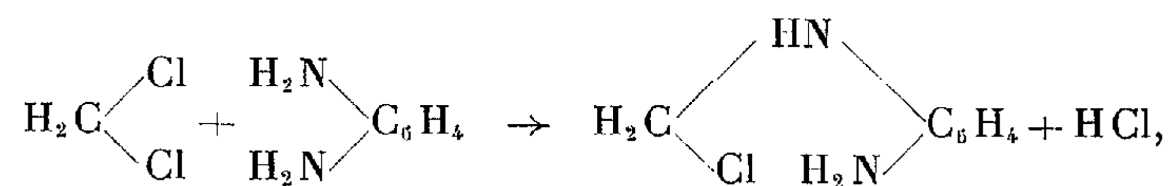
TABLEAU II.

C de *m*-phénylènediamine dans 100 cm³ de la solution irradiée (mg).	Xanthylurée après irradiation par ultraviolet (durée 30 mn) (mg).	C de *m*-phénylènediamine dans 100 cm³ de la solution irradiée (mg).	Xanthylurée après irradiation par ultraviolet (durée 30 mn) (mg).
0	0	1 500	40
675	540	2 000	4
1 000	187		

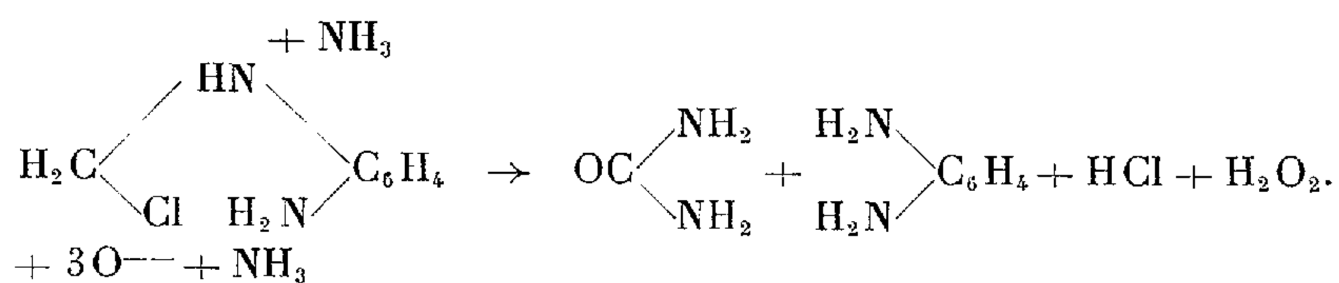
L'ensemble de ces observations permet de schématiser de la façon suivante, la radioréaction.

Il convient d'abord d'éliminer une réaction directe entre le chlorure de méthylène et l'ammoniaque, ce qui conduirait à une méthylènediamine inconnue.

La présence, indispensable, de la *m*-phénylènediamine conduit à envisager une réaction intermédiaire telle que



réaction suivie d'une oxydation et d'une hydrolyse ammoniacale qui libèrent l'urée :



Il est remarquable que, dans cette radiosynthèse de l'urée, la présence d'un radical aromatique se révèle aussi indispensable que dans la radiocondensation des acides aminés ([2]).

([2]) *Congrès international de Photobiologie*, Amsterdam, août 1954.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La bétaïne chez* Patella vulgata. Note (*)
de Mme **Jacqueline Étienne-Petitfils**, transmise par M. Maurice Javillier.

L'extrait aqueux déféqué de la Patelle traité par une solution saturée de sel de Reinecke, donne un précipité, le « reineckate neutre », qui contient en particulier la choline libre; l'acidification des liqueurs mères donne un deuxième précipité, que nous appelons « reineckate acide ». La base aux dépens de laquelle se forme ce nouveau précipité est une substance triméthylammoniée que nous avons voulu identifier, dans l'hypothèse d'une relation entre ce corps et les substances choliniques de la Patelle, dont nous avons montré qu'elles subissent des variations saisonnières [1].

Le « reineckate acide » lavé et séché à 60°, se présente sous forme de cristaux roses, aptes à la recristallisation dans l'eau chaude; il contient une base inattaquable par le permanganate en milieu acide ou alcalin et qui libère de la triméthylamine par oxydation persulfurique [2]. Sa calcination laisse un résidu compris entre 17,8 et 19 % suivant l'état de purification.

Nous avons transformé ce reineckate en chlorure, puis, par addition d'acide phosphotungstique, en un phosphotungstate soluble à chaud, cristallisant facilement par refroidissement. Par calcination, ce phosphotungstate laisse un résidu variable, compris entre 87,5 et 88,4 %, quel que soit l'état de purification auquel nous l'amenons par recristallisation. Il semble que ce soit un composé mal défini, car nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas de transformation de la base au cours des opérations. Ni le reineckate, ni le phosphotungstate ne nous permettant d'identifier la substance triméthylammoniée du « reineckate acide », nous en avons préparé l'iodure.

En ajoutant au chlorure de la substance, du réactif iodoioduré en milieu acide, nous obtenons un periodure, qui à l'examen microscopique, apparaît sous forme d'aiguilles brun foncé et qui contient cinq atomes d'iode libres par molécule de base : $I_5IN(CH_3)_3R$. Ce periodure est transformé en iodure par élimination de l'iode libre à la chaleur en milieu hydroalcoolique; le sel obtenu est purifié par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'éther. Cette opération répétée deux ou trois fois nous fournit, avec un rendement de 40 %, un iodure exempt de sels minéraux, fondant à 231°. Son analyse élémentaire correspond à la formule brute appro-

(*) Séance du 21 février 1955.

[1] J. Étienne-Petitfils, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 858.

[2] J. Cotte et E. Kahane, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 151; E. Kahane et A. Simenauer, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 514.

chée $IC_{10}H_{23}N_2O_4$. Sa composition centésimale est celle d'une substance qui aurait la composition de la bétaïne, mais qui présenterait la particularité de ne posséder qu'un atome d'iode pour deux molécules de base.

Nous avons vérifié qu'une solution de chlorhydrate de bétaïne synthétique, traitée dans les conditions précédemment décrites, donne avec le même rendement, un iodure F 231°, identique à celui de notre extrait biologique. Nous attribuons à ce sel nouveau la constitution d'un hémi-iodhydrate de bétaïne $IN(CH_3)_3CH_2COON(CH_3)_3CH_2COOH$.

Le phosphotungstate de bétaïne synthétique se comporte exactement comme le phosphotungstate préparé à partir de la substance extraite de la Patelle. C'est un composé mal défini, contenant de trois à un peu plus de trois molécules de base pour une molécule d'acide, dont la calcination laisse un résidu variable suivant les conditions de précipitation, ce qui explique les anomalies constatées autrefois par E. et M. Kahane ([3]).

Nous avons confirmé par chromatographie l'identité de la substance extraite de la Patelle et de la bétaïne. En appliquant la technique décrite par K. B. Augustinsson ([4]), chromatographie ascendante, en phase solvante butanol-éthanol-acide acétique-eau, nous avons obtenu une bonne séparation des spots de choline et de bétaïne, que nous révélons soit par pulvérisation d'iode, soit par bain dans le réactif de Dragendorff. Les spots de la bétaïne synthétique et de la totalité du « reineckate acide » extrait de la Patelle, occupent des places identiques, et un mélange de ces deux substances ne donne qu'un seul et même spot.

La bétaïne est extraite entièrement par épuisement à l'eau bouillante des tissus, ce qui laisse supposer qu'elle est à l'état libre, mais non sous une forme facilement diffusible puisqu'elle n'est trouvée qu'à l'état de traces dans le jus obtenu par pression ou par exsudation dans les vapeurs d'éther, liquide qui représente 15 % du poids de l'animal entier sans coquille.

Son taux est constant au cours de l'année, compris entre 5 et 6 mg par gramme d'animal sans coquille, soit près de 25 mg par gramme de substance sèche. C'est le taux le plus élevé qui ait été jamais observé, dans le règne animal, voisin des taux les plus élevés trouvés chez les végétaux. Cette teneur constante de la bétaïne chez la Patelle au cours de l'année élimine l'hypothèse d'une transformation de bétaïne en choline ou inversement, en corrélation avec les variations saisonnières de la choline hydrosoluble combinée.

La bétaïne est également répartie dans tous les organes de la Patelle : muscle, organes sexuels et autres viscères.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, 49, 1931, p. 557; 77, 1936, p. 621.

([4]) K. B. Augustinsson et M. Grahn, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 906.

Conclusion. — La Patelle est un animal riche en bétaïne, 6 mg par gramme d'animal. Nous avons isolé cette base sous forme de reineckate, précipitable en milieu acide, de phosphotungstate et d'un hémiiodure qui n'avait pas encore été décrit. La bétaïne est également répartie dans tous les organes de la Patelle et son taux est constant au cours du cycle annuel.

MICROBIOLOGIE. — *Virulence pour la souris blanche de deux variantes culturales spontanées de* Salmonella typhi. Note de MM. **André Jude**, **Pierre Nicolle**, **Léon Minor** et Mlle **Paule Servant**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La variante d'irisation jaune (J) de *S. typhi* qui, pour une même teneur en antigène O possède moins d'antigènes Vi et H que la variante d'irisation bleue (Bl), est nettement moins virulente que cette dernière pour la souris blanche. L'augmentation de la teneur en antigène Vi par repiquages répétés (variation J → Bl) s'accompagne d'un accroissement de la virulence.

Nous avons mis antérieurement (1) en évidence des différences quantitatives dans la constitution antigénique de deux variantes culturales spontanées de *S. typhi* (2). La variante J, dont les colonies sont plus petites et présentent une irisation particulière, possède la même quantité d'antigène O que la variante Bl qui correspond à la forme classique du bacille typhique, mais sa teneur en antigène Vi est plus faible. De plus, elle a très peu ou pas d'antigène flagellaire.

Nous avons étudié la virulence de ces deux variantes pour la souris blanche de 18 g. Les cultures de ces variantes étaient mises en suspension dans de l'eau salée physiologique et des quantités déterminées de germes ont été inoculées par voie péritonéale à la souris, sous le volume constant de 0,5 cm^3. Les doses d'épreuve étaient obtenues par dilution de la suspension-mère dont la densité microbienne avait été déterminée par la mesure de son opacité à l'électrophotomètre et transformation de la valeur obtenue en nombre de germes par centimètre cube au moyen d'une courbe d'étalonnage. Les animaux inoculés ont été mis en observation pendant 4 jours. La dose léthale 50 % (DL 50) et ses limites de confiance ont été calculées suivant un procédé statistique établi par l'un de nous avec P. Bonet-Maury et P. Servant (3).

Nos résultats sont rapportés dans le tableau I.

A l'exception des souches nos 1 et 4, les écarts entre les DL 50 des deux variantes sont statistiquement significatifs. Pour les souches nos 1 et 4, si la méthode statistique ne permet pas de certitude mathématique, les différences entre les DL 50 des variantes J et Bl sont cependant importantes.

(1) A. Jude, L. Le Minor et P. Nicolle, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 822.

(2) P. Nicolle, A. Jude et L. Le Minor, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 694.

(3) P. Bonet-Maury, A. Jude et P. Servant, *Rev. Immunologie*, 18, 1954, p. 21.

TABLEAU I.

N°	Cultures.	Variantes.	DL 50.	
1	ELS	J	2,1 .10^8	(+3,1 −1,4)
		Bl	1,4 »	(+2,2 −0,8)
2	54.1196	J	2,2 »	(+3,5 −1,3)
		Bl	0,8 »	(+1,4 −0,4)
3	54.1197	J	1,8 »	(+2,8 −1,1)
		Bl	0,8 »	(+1,3 −0,5)
4	54.1298	J	3,3 »	(+4,7 −2,2)
		Bl	2,3 »	(+2,9 −1,8)
5	54.1696	J	3,2 »	(+4,4 −2)
		Bl	1,6 »	(+2,5 −1)
6	54.815	J	2,3 »	(+4,1 −1,3)
		Bl	0,9 »	(+1,6 −0,5)
7	51.1360	J	0,52 »	(+0,81−0,33)
		Bl	0,17 »	(+0,25−0,11)
8	53.1103	J	1,5 »	(+2,1 −1,0)
		Bl	0,49 »	(+0,72−0,33)
9	54.1898	J	2,3 »	(+3,3 −1,5)
		Bl	0,37 »	(+0,62−0,21)
10	54.2001	J	4,3 »	(+8,6 −2,1)
		Bl	2,7 »	(+5,4 −1,3)
11	2718	J	3,2 »	(+6,4 −1,6)
		Bl	1,2 »	(+2,4 −0,6)
12	54.2234	J	2,5 »	(+4,5 −1,3)
		Bl	0,62 »	(+0,99−0,38)

Nous avons déjà signalé (²) que la variante J n'était pas stable et qu'au cours des repiquages successifs, elle donnait naissance à la variante Bl. En même temps, on constate une augmentation des teneurs en antigènes *d* et Vi. Nous avons titré la virulence de la variante J de la souche 54.1898 au moment de son premier isolement, puis après deux et dix passages sur gélose ordinaire. Les résultats sont rapportés dans le tableau II, où figurent également les indices d'absorption O, H et Vi de cette variante, ainsi que ceux de la variante Bl et sa DL 50.

TABLEAU II.

Souche.	Variantes.	Nombre de passages.	Indices d'absorption O.	Vi.	H.	DL 50.	
54.1898	J	1	1,50	0,06	0,00	2,3 .10^8	(+3,3 −1,5)
		2	1,50	0,06	0,00	2,3 »	(+2,9 −1,8)
		10	1,50	0,50	0,80	0,50 »	(+1,2 −0,2)
	Bl	1	1,50	0,80	0,90	0,37 »	(+0,62−0,21)

Au moment du premier titrage, la variante J contenait 100 % de colonies J. Après dix passages sur gélose ordinaire, la culture renfermait 87,45 % de colonies de la variante Bl.

L'augmentation des teneurs en antigène Vi, et peut-être en antigène flagellaire, s'accompagne donc d'une augmentation de la virulence.

Cette expérience souligne l'importance de l'antigène Vi comme facteur de virulence et confirme la conclusion que nous avons antérieurement formulée ([4]) : les souches les plus virulentes de *Salmonella typhi* sont bien, comme l'a dit Felix ([5]), celles qui possèdent, à 37°, le maximum d'antigène O et le maximum d'antigène Vi.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

([4]) A. Jude, P. Nicolle, J. et P. Servant, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2362.
([5]) A. Felix et R. M. Pitt, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 92.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 MARS 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Nancy, le 25 février 1955, de M. **Charles Courtot**, Correspondant pour la Section de chimie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera présentée en l'une des prochaines séances par M. **Marcel Delépine**.

Notice nécrologique sur Gustave Nicolas, *correspondant de l'Académie des Sciences pour la Section de Botanique,*
par M. **Raoul Combes**.

Gustave Nicolas, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Toulouse, élu correspondant de notre Académie pour la Section de Botanique le 24 avril 1944, est mort à Toulouse le 29 janvier dernier.

Né en 1879 à Nans, dans le département du Doubs, il avait fait ses études secondaires à Besançon, et préparé ensuite la licence ès sciences naturelles en Algérie. En 1906, il commençait des recherches de physiologie végétale sous la direction d'Albert Maige, alors professeur à l'École supérieure des Sciences d'Alger; l'année suivante il devenait le préparateur de son maître.

Gaston Bonnier et Louis Mangin venaient de mettre au point des méthodes permettant de mesurer les échanges gazeux chez les végétaux; Nicolas les applique à l'étude comparée de l'activité respiratoire chez les divers organes végétatifs des plantes supérieures. Expérimentant sur un grand nombre d'espèces, appartenant à des familles différentes, il montre que ce sont les organes où la photosynthèse est le plus intense, les limbes foliaires, qui présentent l'activité respiratoire la plus élevée.

Il fait connaître comment agissent sur le phénomène respiratoire, l'âge des tissus, la turgescence des cellules, leur richesse en sucres. Il met en évidence les relations qui existent, chez les organes colorés par un pigment anthocyanique, entre la fixation de l'oxygène par les tissus, la formation de quantités élevées d'acides organiques et la présence du pigment rouge.

Entre 1907 et 1913, chaque année, au cours de l'été, je retrouvais Gustave Nicolas et Albert Maige au Laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, où nous venions travailler auprès de Gaston Bonnier, lui soumettre les résultats de nos recherches, et recevoir ses conseils.

En novembre 1909, Nicolas soutient sa thèse de doctorat ès sciences à la Sorbonne sur la respiration des organes végétatifs des plantes vasculaires.

Il entreprend ensuite de rechercher les effets des champignons parasites sur la respiration des tissus, et montre que les endophytes accélèrent les réactions respiratoires tandis que les ectophytes les freinent; ces études le conduisent à aborder des problèmes de phytopathologie; il y reviendra fréquemment au cours de sa carrière. Parmi les parasites des végétaux, il s'intéresse particulièrement aux bactéries, dont il montre la fréquence dans les tissus malades. On lui doit de nombreux travaux de tératologie : descriptions de virescence, de fasciations, de modifications diverses d'organes reproducteurs.

En 1910, il étudie l'action de diverses substances organiques sur les végétaux. Il confirme que l'aldéhyde formique peut être absorbé et assimilé par les tissus des plantes supérieures et montre que cet apport de substance organique de faible grandeur moléculaire accroît l'intensité de l'amylogénèse et celle de la lignification. Il met également en évidence la possibilité pour les végétaux d'utiliser l'urée.

Habitant un pays où les populations indigènes ont un niveau de vie relativement bas, Gustave Nicolas ne tarde pas à s'intéresser à certains des problèmes économiques qui s'y posent. Les Algériens cultivent une Orge, l'Escourgeon, dont le rendement est très faible; Nicolas pense qu'il doit être possible de l'accroître notablement. Il décide de se mettre au courant des méthodes d'amélioration des plantes cultivées et de les appliquer à cette espèce. Il s'adresse pour celà à notre confrère, M. Blaringhem, qui l'accueille dans son laboratoire et l'initie aux techniques de la Génétique.

Rentré à Alger, il commence son expérimentation et la poursuit de 1911 à 1914. Au moment où il publie ses premiers résultats, la guerre interrompt ses travaux, et ensuite sa nomination à la Faculté de Nancy en 1919 ne lui permet plus de les reprendre; mais il ne devait pas tarder à utiliser de façon particulièrement fructueuse ses connaissances sur l'amélioration des espèces et l'expérience qu'il avait acquise dans l'étude des Orges. Cette partie de ses recherches l'avait signalé à l'attention du Professeur

Prunet, qui enseignait alors la Botanique agricole à l'Université de Toulouse. En 1920, il est appelé à la Faculté des Sciences de Toulouse en qualité de chargé de cours. Il y est nommé professeur de Botanique en 1921, directeur de l'Institut agricole en 1925, puis il occupe la chaire de Botanique agricole en 1927, après le départ du Professeur Prunet.

Ses recherches s'orientent alors de plus en plus vers les applications de la Botanique. Il entreprend l'amélioration des Blés du Sud-Ouest, région au climat capricieux, très humide au printemps, sec et chaud au début de l'été, ne permettant que la culture de quelques variétés rustiques, d'un rendement dérisoire, ou celle des Blés septentrionaux sélectionnés, qui, sauf dans des conditions particulières, ne donnent que des déboires à l'agriculteur.

Avec l'aide de l'Office régional du Sud-Ouest, il commence à rassembler des variétés, à les sélectionner, à procéder à de multiples hybridations en vue de produire des formes nouvelles adaptées au climat du Sud-Ouest, résistantes à l'échaudage, aux Rouilles et à la verse. Il réussit ainsi à produire de nombreuses lignées, parmi lesquelles trois sont multipliées, et dont les semences sont distribuées dans le département de la Haute-Garonne, puis dans les départements voisins. Leur vulgarisation permet de réaliser d'importants accroissements de rendement dans cette région.

En 1923, notre Académie lui avait attribué le prix de Physiologie végétale de Rufz de Lavison.

Grâce à une très étroite collaboration entre le monde agricole et les services de la Faculté des Sciences de Toulouse, une œuvre importante a pu ainsi être réalisée, dont ont largement bénéficié les agriculteurs, et qui a valu à Gustave Nicolas d'être élu vice-président de la Société d'Agriculture de la Haute-Garonne, et correspondant de l'Académie d'Agriculture de France.

Nous adressons à sa famille l'expression de nos sincères condoléances et de notre profonde tristesse.

SÉROLOGIE. — *Un antigène hétérophile commun aux globules rouges humains et à* Neisseria meningitidis *type* B. Note (*) de MM. **René Dujarric de la Rivière, Luba Podliachouk** et **André Eyquem.**

L'existence, dans certaines espèces bactériennes, d'un antigène érythrocytaire, est connue depuis les travaux de Landsteiner et de Buchbinder Un antigène érythrocytaire humain trouvé chez le Pneumocoque XIV et chez *Bacillus anthracis*, existe aussi dans le gonadotrophine choriale humain (Eyquem et Bussard).

(*) Séance du 28 février 1955.

Nous avons mis antérieurement en évidence un antigène commun à *Neisseria meningitidis* et aux globules rouges de certains chevaux. L'anticorps correspondant permet de déceler, chez le Cheval, un nouvel antigène de groupe sanguin, grâce à un anticorps indépendant de ceux individualisés antérieurement et titrant jusqu'à 1/8 000ᵉ.

La recherche du titre moyen des hétéro-hémagglutinines anti-humaines existant dans le sérum de 136 chevaux immunisés à l'aide de suspensions bactériennes ou de toxines diverses, nous a montré qu'il est de 44 (anti-A : 53; anti-B : 38; anti-O : 36). Sur les 136 chevaux, cinq possédaient un titre égal ou supérieur à 256. De ces cinq chevaux, deux étaient en cours d'immunisation l'un contre le méningocoque, l'autre contre le gonocoque. Le sérum du premier possédait les titres suivants : anti-A : 16; anti-B : 1000; anti-C : 280 vis-à-vis des trois types de méningocoque :

L'étude du sérum d'autres chevaux immunisés contre le méningocoque nous a montré que leur mise en contact avec des globules rouges humains n'entraîne pas l'absorption de l'agglutinine anti-bactérienne. Le contact avec une suspension de méningocoque B ou C entraîne l'absorption presque totale de l'agglutinine anti-bactérienne, l'absorption partielle de l'hémagglutinine du sérum anti-B et une absorption très faible de l'hémagglutinine du sérum anti-C (tableau I).

TABLEAU I.

Titre de l'hémagglutinine et de l'agglutinine anti-méningocoque dans le sérum de cinq chevaux.

	Hémagglutinine.		Agglutinine antibactérienne.	
Sérum.	Titre du sérum non absorbé.	Titre du sérum absorbé par méningo.	Titre du sérum non absorbé.	Titre du sérum absorbé par méningo.
I anti-méningocoque C...	64	16 C	256	<8 C
III anti-méningocoque B...	64	<4 B	256	16 B
IV » ...	2 000	32 B	4 000	8 B
91 » ...	128	8 B	4 000	8 B
92 » ...	1 000	32 B	4 000	16 B

L'immunisation de deux chevaux (nᵒˢ 474 et 946) à l'aide de globules rouges humains a fait apparaître une agglutinine anti-méningocoque titrant 64 pour le méningocoque B, alors que chez les chevaux non immunisés, le titre est de 4 au maximum (tableau II). La mise en contact de ces sérums avec des suspensions de méningocoque ne diminue pas le titre de l'hémagglutinine. Par contre, l'agglutinine anti-méningocoque B (souches 19 et 23) est absorbée à l'aide de globules rouges humains. Mais elle ne l'est pas par les substances d'origine porcine, caractéristique des antigènes humains de groupes sanguins A et B.

TABLEAU II.

Titre de l'agglutinine anti-méningocoque A, B *et* C.

	Neufs											
Sérum de chevaux....	nos 4.	6.	7.	8.	13.	21.	44.	52.	55.	57.	474.	946.
Méningocoque A...	8	8	8	4	4	4	16	32	16	8	8	8
» B...	1	0	0	4	4	2	0	1	1	0	64	64
» C...	0	4	2	2	2	1	0	2	1	0	0	4

L'immunisation de lapins et de rats vis-à-vis de trois types de méningocoque a fait apparaître des anticorps antibactériens, mais pas d'hémagglutinines aussi bien vis-à-vis de globules rouges normaux, que de globules rouges traités par un enzyme protéolytique capable de révéler des anticorps incomplets. Inversement, l'immunisation de lapins ou de rats par des globules rouges humains, n'entraîne pas l'apparition d'une agglutinine anti-méningocoque.

Cet antigène hétérophile est différent de l'antigène Forssman et de ceux qui ont été étudiés antérieurement.

Il a été découvert à l'aide du sérum de cheval antiméningocoque B et du sérum de cheval anti-globules rouges humains.

M. **Louis Leprince-Ringuet** rend compte d'un voyage effectué à l'Université de Californie à Berkeley. Le directeur du "Radiation Laboratory", le Professeur Lawrence, dispose actuellement de l'accélérateur de particules le plus puissant, le « Bévatron » qui fournit depuis quelques mois des protons accélérés à 6,1 milliards d'électron-volts. M. Lawrence a bien voulu l'autoriser à irradier au faisceau direct des protons un paquet de 25 kilos d'émulsions sans support, dans le but d'obtenir une quantité considérable de traces de mésons lourds. Comme ce bloc d'émulsions dépassait en importance ce qui avait été irradié au préalable, M. Lawrence a fait fabriquer un dispositif spécial pour l'injection du bloc, au moment opportun, à l'intérieur du tube où circule le faisceau. M. Leprince-Ringuet remercie publiquement M. Lawrence, M. Lofgren et leurs collaborateurs de leur attitude particulièrement amicale et généreuse envers les laboratoires français.

M. **Gaston Julia** fait hommage de la seconde édition entièrement refondue de son *Cours de Géométrie infinitésimale*. Quatrième fascicule : *Cinématique et géométrie cinématique*. Deuxième partie : *Étude approfondie du mouvement d'un corps solide*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-P. Grassé** :

Annales des Épiphyties. *Colloque sur l'acoustique des orthoptères*. Compte

rendu des réunions tenues au Laboratoire de physiologie acoustique de l'Institut national de la recherche agronomique, à Jouy-en-Josas, du 5 au 8 avril 1954, par René-Guy Busnel.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 5 février 1951 et enregistré sous le n° 12793 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de physique.

DÉSIGNATIONS.

M. **André Mayer** est désigné pour représenter l'Académie, en qualité de vice-président du Comité d'honneur, au **VIe Congrès international de la science du sol** qui se tiendra à Paris, du 29 août au 8 septembre 1956, et qui sera présidé par M. **Maurice Lemoigne.**

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour chacune des Chaires de *médecine expérimentale* et d'*embryologie expérimentale*, vacantes au Collège de France.

(Renvoi aux Sections de médecine et chirurgie pour la première chaire et de zoologie pour la seconde).

L'Académie est informée du **Congrès de la Fédération européenne du génie chimique**, qui se tiendra à Francfort-sur-le-Main, du 4 au 21 mai 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Comptes rendus du Comité national français de géodésie et géophysique. Année* 1952, publiés par le Secrétaire général, André Gougenheim.

2° Mémorial des sciences mathématiques. Fascicule CXXVIII. *La sommation des séries divergentes*, par Marc Zamansky. Fascicule CXXIX. *Intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre par la méthode de Drach*, par Georges Heilbronn.

3° Collection de logique mathématique. Série A. VII. *Deux esquisses de logique*, par J. Barkley Rosser.

4° *Un prestidigitateur célèbre, chef de service d'électrothérapie au XVIIIe siècle : Ledru, dit Comus* (1731-1807), par JEAN TORLAIS, in *Histoire de la Médecine.*

5° *Lietuvos TSR Mokslu Akademijos biologijos Instituto Darbai* (*Travaux de l'Institut biologique de l'Académie des sciences de Lithuanie*). Tome I.

6° WLADYSLAW SZAFER. *Plioceńska Flora okolic Czorsztyna i jej stosunek do plejstocenu.*

ALGÈBRE. — *Note sur les structures unitaires et para-unitaires.* Note (*) de M. MARCEL VIVIER, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente Note complète deux Notes antérieures ([1]) désignées respectivement par N_1 et N_2 dans le texte ci-dessous.

1. Dans l'anneau $\mathfrak{A}_n$ des matrices $(n \times n)$ construites sur le corps des *complexes* K, I_n désigne l'élément unité,

$$i^k = \begin{pmatrix} I_k & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \; i_r = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & I_r \end{pmatrix}, \; J_k = i^k - i_r \qquad \text{avec} \quad k + r = n.$$

J'appelle groupe para-unitaire $G(J_k)$ l'ensemble des éléments $\Omega \in \mathfrak{A}_n$ vérifiant l'égalité $\Omega J_k \Omega^* = J_k$ ([2]).

Si $k = n$, $J_n = I_n$; Ω est unitaire.

Soient Θ et $\Omega \in \mathfrak{A}_n$, extérieurement équivalentes (*cf.* N_1) c'est-à-dire liées par la relation (involutive)

$$(1) \qquad (\Omega i_r + i^k) = (\Omega i^k + i_r)\,\Theta$$

qui suppose $(i^k \Theta i^k + i_r)$ régulière et qu'on peut toujours résoudre en Ω si Θ est donnée ou vice versa. De (1), avec $\varepsilon = \pm 1$, la relation

$$\Theta\,(i^k + \varepsilon i_r)\,\Theta^* = i^k + \varepsilon i_r \qquad \text{entraîne} \quad \Omega\,(i^k - \varepsilon i_r)\,\Omega^* = i^k - \varepsilon i_r.$$

Donc $\Theta \in G(J_k)$ [resp $\Theta \in G(I_n)$] impose $\Omega \in G(I_n)$ [resp $\Omega \in G(J_k)$]

2. Deux matrices $(k \times r)\,\Phi$ et Φ_1 seront dites métriquement équivalentes si, $\mathfrak{T}$ et τ étant unitaires, l'égalité $\Phi = \mathfrak{T}\Phi_1\tau$ est possible.

D'après (4) dans N_2, toute matrice $\Phi^*(r \times k)$ est métriquement équivalente à la « *réduite* » $(0 \quad U)$ ([2]); $U(r \times r)$ est diagonale, ses éléments principaux u_i sont positifs ou nuls. Leurs carrés sont les racines (en z) de l'équation $|\Phi^*\Phi - zI_r| = 0$.

L'équivalence métrique entraîne l'égalité des réduites (à l'ordre près des u_i).

THÉORÈME (E). — $\Phi_{k \times r}$ *étant un tableau quelconque défini sur* (K) S_i *désignant la somme des carrés des modules des mineurs du degré i de* Φ, ε *une quantité réelle*

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2327 et 238, 1954, p. 1957.

([2]) Sans restreindre la généralité des raisonnements on peut supposer $k \geq r$.

arbitraire et δ *le module du déterminant de* $(I_r + \varepsilon^2 \Phi^\star \Phi)$ *on a*

(2) $$1 + \sum_{1}^{r \leq k} \varepsilon^{2i} S_i = \delta = (1 + \varepsilon^2 u_1^2) \ldots (1 + \varepsilon^2 u_r^2).$$

Corollaire. — *Les* u_i^2 *sont les racines de l'équation suivante en* z :

(3) $$z^r - S_1 z^{r-1} + \ldots + (-1)^r S_r = 0.$$

3. *Structure des matrices para-unitaires.* — Posons ([2])

(4) $$\Omega = \left(\begin{array}{c|c} x_{k \times k} & \varphi \\ \hline \xi & y_{r \times r} \end{array}\right) \in G(J_k).$$

La matrice $\theta \in G(I_n)$ liée à Ω par (1) est définie, *dans* N_2, par (1) avec $X = x^{-1}$, $Y = y^{\star -1}$ et les conditions de structure, tant pour Ω que pour θ, sont énoncées *dans* N_2 en (2) et (3), φ étant donnée par (4)(dans N_2).

Le symbole $\sqrt{I_r + u^2}$ représente la matrice diagonale dont les éléments principaux sont $\sqrt{1 + u_i^2}$.

$(0 \quad u)$ est la réduite de $\varphi^\star$. Les réduites respectives de x, y, ξ sont

$$\left(\begin{array}{c|c} I_{k-r} & 0 \\ \hline 0 & \sqrt{I_r + u^2} \end{array}\right); \qquad \sqrt{I_r + u^2}; \qquad (0 \quad u)$$

et il vient

(5) $$\Omega = \left(\begin{array}{c|c} \mathfrak{T}_{k \times k} & 0 \\ \hline 0 & Q_{r \times r} \end{array}\right) \psi \left(\begin{array}{c|c} P^\star_{k \times k} & 0 \\ \hline 0 & \tau_{r \times r} \end{array}\right).$$

Les matrices unitaires $\mathfrak{T}$, P, Q, τ sont les mêmes que dans N_2. $\psi \in G(J_k)$ nommé *noyau* de Ω, se déduit du second membre de (4) en *remplaçant* x, φ, ξ *et* y *par leurs réduites respectives*. En posant $u_i = \mathrm{Sh}\,\beta_i$ et $m_i = \begin{pmatrix} \mathrm{Ch}\,\beta_i & \mathrm{Sh}\,\beta_i \\ \mathrm{Sh}\,\beta_i & \mathrm{Ch}\,\beta_i \end{pmatrix}$ et en ordonnant convenablement les lignes et les colonnes de ψ par le jeu d'une matrice de permutation T on trouve que $T\psi T^\star$ se compose uniquement des matrices principales $I_{k-r} m_1 \ldots m_r$. La réduite de Ω a donc pour éléments diagonaux la suite $1 \ldots 1\, e^{\beta_1} \ldots e^{\beta_r}\, e^{-\beta_1} \ldots e^{-\beta_r}$.

Conséquences. — 1° Toute matrice unitaire $\in G(J_k)$, c'est-à-dire tout élément du groupe $G(J_k, I_n) = G(J_k) \cap G(I_n)$ a I_n pour réduite donc elle a I_n pour noyau. Elle se compose exclusivement de deux matrices principales unitaires d'ordres k et r.

2° Deux éléments Ω_1 et $\Omega_2 \in G(J_k)$, métriquement équivalents, ayant la même réduite ont le même noyau et il existe une décomposition: $\Omega_2 = A\Omega_1 B$ avec A et $B \in G(J_k, I_n)$.

4. (5) dans N_2 fournit la décomposition de θ, associée à $\Omega \in G(J_k)$ par (1). $(a_{k \times k}, b_{k \times r})$ désignant les k premières lignes de θ on a $(I_k \varphi) = x(a\, b)$. Les

mineurs du degré k de $(a\ b)$ notés $h^{j_1\ldots j_s}_{i_1\ldots i_s}$ (*cf.* N_1 § 6 et 7) sont liés [à l'exclusion de $|a|$] aux mineurs $|\varphi^{j_1}_{i_1}\ldots\varphi^{j_s}_{i_s}|$ de tous les degrés de φ par $|x|h^{j_1\ldots j_s}_{i_1\ldots i_s}=|\varphi^{j_1\ldots j_s}_{i_1\ldots i_s}|$ [*cf.* (5) dans N_1], et le fait que le multivecteur $[a\ b]$ ait « un » pour norme hermitienne conduit à retrouver le théorème (E).

5. *Sur la décomposition d'une matrice unitaire* $\in \mathfrak{A}_n$ *en* n^2 *éléments* $\in G(I_n)$ *à un paramètre réel.* — Dans N_2 les opérateurs T_n disparaissent de (7) si nous renonçons à l'hypothèse $\rho_1 \neq 0$ en convenant que les matrices $M_1\ldots M_s$ éventuellement non déterminées parce que $\rho_1=\ldots\rho_s=0$ s'identifient à I_2 et toute matrice $\in G(I_n)$, désignée par Θ (après une permutation peut être nécessaire de ses lignes) admet la décomposition.

$$\boxed{\Theta = D_n(M^1_1 D_1)(M^2_2 M^1_2 D_2)\ldots(M^{n-1}_{n-1} M^{n-2}_{n-1}\ldots M^1_{n-1} D_{n-1}),} \tag{6}$$

où D_s matrice unitaire diagonale a la même signification qu'en N_2 et où M^s_l se construit en remplaçant dans les lignes s et $s+1$ de I_n, la sous matrice principale I_2 par une matrice orthogonale réelle d'ordre 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur des classes de fonctions indéfiniment dérivables.* Note de M. **Pierre Lalaguë**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Régularisation de certaines classes de fonctions définies sur une demi-droite ou sur la droite entière; effet du changement de variable $x=\cos\theta$ sur une classe de fonctions.

Toutes les suites $\{M_n\}(n=1, 2, \ldots)$ considérées dans cette Note sont supposées constituées de nombres positifs dont une infinité (y compris M_1) sont finis. On pose

$$M^0_n = \overline{\text{borne}}_{r\geq n}\, r^n/S(r) \qquad \text{avec} \quad S(r)=\max_{n\leq r} r^n/M_n \qquad (n=1, 2, \ldots).$$

Si $\lim_{n\to\infty} M^{1/n}_n = \infty$ on pose $M^c_n = \overline{\text{borne}}_{r\geq 1}\, r^n/T(r)$ avec $T(r)=\max_{n\geq 1} r^n/M_n$.

1. *Définition.* — $\{M_n\}(n=1, 2, \ldots)$ étant donnée, on désigne par $C^{-1}_{dR}\{M_n\}$ (resp. $C^1_{dR}\{M_n\}$) l'ensemble des fonctions réelles ou complexes de la variable réelle x qui, pour $0\leq x<+\infty$, sont indéfiniment dérivables, vérifient

$$\overline{\text{borne}}_{x\geq 0}\, |f(x)|\, e^{Cx}<\infty \qquad \left(\text{resp. } \overline{\text{borne}}_{x\geq 0}\, |f(x)|\, e^{-Cx}<\infty\right)$$

et, pour $x\geq 0$,

$$|f^{(n)}(x)|<c^n M_n\, e^{-Cx} \quad (n=1, 2, \ldots), \qquad \text{resp. } |f^{(n)}(x)|<c^n M_n\, e^{Cx} \quad (n=1, 2, \ldots).$$

On désigne par $C^{-2}_R\{M_n\}$ (resp. $C^2_R\{M_n\}$) l'ensemble des fonctions $f(x)$ qui, pour $-\infty<x<\infty$, sont indéfiniment dérivables, vérifient

$$\overline{\text{borne}}_{-\infty<x<\infty}\, |f(x)|\, e^{c^2x^2}<\infty \qquad \left(\text{resp. } \overline{\text{borne}}_{-\infty<x<\infty}\, |f(x)|\, e^{-c^2x^2}<\infty\right)$$

et

$$f^{(n)}(x)| < C^n M_n e^{-c^2x^2} \quad (n = 1, 2, \ldots), \qquad \text{resp.}\ |f^{(n)}(x)| < C^n M_n e^{c^2x^2} \quad (n = 1, 2, \ldots).$$

Dans les inégalités précédentes, C est une constante positive pouvant dépendre de $f(x)$, mais non de n.

Théorème 1. — *Si* $\underline{\lim}\, M_n^{1/n} = 0$, $f(x) \equiv 0$ *est la seule fonction de* $C_{dR}^{-1}\{M_n\}$.

Si $\underline{\lim}\, M_n^{1/n} > 0$, $C_{dR}^{-1}\{M_n\}$ *et* $C_{dR}^{-1}\{n^{-n}(n^n M_n)^c\}$ *sont équivalentes.*

Si $\underline{\lim}\, M_n^{1/n} n^{-1/2} = 0$, $f(x) \equiv 0$ *est la seule fonction de* $C_R^{-2}\{M_n\}$.

Si $\underline{\lim}\, M_n^{1/n} n^{-1/2} > 0$, $C_R^{-2}\{M_n\}$ *et* $C_R^{-2}\{M_n^c\}$ *sont équivalentes.*

Enfin les classes $C_{dR}^1\{M_n\}$ (*resp.* $C_R^2\{M_n\}$) *et* $C_{dR}^1\{n^{-n}(n^n M_n)^0\}$ (*resp.* $C_R^2\{\sqrt{(M_n^2)^0}\}$) *sont toujours équivalentes.*

Théorème 2. — *Si* $\underline{\lim}\, M_n^{1/n} > 0$, *il existe une fonction* $F_1(x)$ *de* $C_{dR}^{-1}\{M_n\}$ *telle que* $|F_1^{(n)}(0)| > \alpha^n n^{-n}(n^n M_n)^c$ $(n = 1, 2, \ldots)$.

Si $\underline{\lim}\, M_n^{1/n} n^{-1/2} > 0$, *il existe une fonction* $F_2(x)$ *de* $C_R^{-2}\{M_n\}$ *telle que*

$$|F_2^{(n)}(0)| > \alpha^n M_n^c \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Il existe deux fonctions $F_3(x)$, $F_4(x)$, *appartenant respectivement à* $C_{dR}^1\{M_n\}$ *et* $C_R^2\{M_n\}$ *telles que* $|F_3^{(n)}(0)| > \alpha^n n^{-n}(n^n M_n)^0$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *et* $|F_4^{(n)}(0)| > \alpha^n \sqrt{(M_n^2)^0}$ $(n = 1, 2, \ldots)$.

Dans toutes ces inégalités, α *est une constante positive absolue.*

2. *Définition.* — On désigne par $C_R\{M_n\}$ (resp. $C_f\{M_n\}$, $C_0\{M_n\}$) l'ensemble des fonctions $f(x)$ réelles ou complexes de la variable réelle x, indéfiniment dérivables pour $-\infty < x < \infty$ (resp. $|x| \leq 1$, $|x| < 1$) et telles que $|f^{(n)}(x)| < C^n M_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ pour $-\infty < x < \infty$ (resp. $|x| \leq 1$, $|x| \leq d$ pour tout $d < 1$) C est une constante positive, dépendant de $f(x)$ mais non de n, pouvant de plus dépendre de d dans le troisième cas. Dans le premier cas, $f(x)$ est de plus supposée bornée sur la droite entière.

Selon les notations de M. Mandelbrojt [1] on pose $M_n^{\bar{c}} = \overline{\text{borne}}_{r \geq 1}\, r^n/S(r)$ avec $S(r) = \max_{n \leq r} r^n/M_n$, et, si $\lim_{n \to \infty} M_n^{1/n} = \infty$, $M_n^0 = \overline{\text{borne}}_{r \geq n}\, r^n/T(r)$ avec $T(r) = \max_{n \geq 1} r^n/M_n$. Enfin on pose $M_n^\star = n^{-n}\, \overline{\text{borne}}_{r \geq n}\, r^{2n}/T(r)$.

Théorème 1. — *Si* $f(x) \in C_f\{M_n\}$, *on a* $F(\theta) \equiv f(\cos\theta) \in C_R\{M_n^{\bar{c}}\}$.

Si $F(\theta) \equiv f(\cos\theta)$ *est telle que* $|F^{(n)}(\theta)| < CM_n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ *avec* $\lim_{n \to \infty} M_n^{1/n} = \infty$, *on a* $f(x) \in C_f\{M_n^\star\}$ *et* $f(x) \in C_0\{M_n^{\bar{0}}\}$

C *une constante positive indépendante de n.*

Théorème 2. — *Il existe une fonction* $f_1(x)$ *appartenant à* $C_f\{M_n\}$ *et telle que, si* $F_1(\theta) \equiv f_1(\cos\theta)$, $|F_1^{(n)}(\pi/2)| > \alpha^n M_n^{\bar{c}}$ $(n = 1, 2, \ldots)$.

---

(1) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1203.

Si $\lim\limits_{n \to \infty} M_n^{1/n} = \infty$, *il existe deux fonctions* $F_2(\theta) \equiv f_2(\cos\theta)$ *et* $F_3(\theta) \equiv f_3(\cos\theta)$ *telles que* $\max(|F_2^{(n)}(\theta)|, |F_3^{(n)}(\theta)|) < M_n (n = 1, 2, \ldots)$, $|f_2^{(n)}(1)| > \alpha^n M_n^\star (n = 1, 2, \ldots)$, *et* $|f_3^{(n)}(0)| > \alpha^n M_n^0 (n = 1, 2, \ldots)$.

Dans toutes ces inégalités, α est une constante positive absolue.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Le mouvement brownien à $n = 2p + 1$ paramètres.* III. Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note contient la solution définitive d'un problème qui a déjà fait l'objet de deux Notes antérieures (1), dont nous conservons les notations. Les formules finales sont assez simples pour que l'étude du cas limite (cas de l'espace de Hilbert) devienne facile. Ce passage à la limite, en vue duquel cette étude a été entreprise, fait apparaître un déterminisme assez curieux.

1. Tous calculs faits, la formule (7) de notre dernière Note prend la forme

$$M(t) = c_p \int_0^t \left[I_{2p-1} - \int_0^{\frac{u}{t}} (1 - x^2)^{p-1} \, dx \right] \xi_u \sqrt{du}, \tag{1}$$

en posant

$$I_h = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^h\theta \, d\theta, \qquad c_p^2 = \frac{4p^2}{\pi} I_{2p}, \qquad \text{d'où} \qquad c_p^2 I_{2p-1}^2 = p I_{2p-1},$$

et $M'(t)$ a l'expression particulièrement simple

$$M'(t) = \frac{c_p}{t^2} \int_0^t \left(1 - \frac{u^2}{t^2}\right)^{p-1} u \, \xi_u \sqrt{du}, \tag{2}$$

d'où l'on déduit

$$E\{M'^2(t)\} = \frac{c_p^2}{(4p-1)t} I_{4p-3} \to \frac{\sqrt{2}}{8t} \qquad (p \to \infty). \tag{3}$$

La fonction $M(t)$ étant p fois dérivable, appelons *données de Cauchy* relatives à $M'(t)$ les valeurs à l'instant t de ces p dérivées [mais non de $M(t)$]. D'après un caractère markovien déjà signalé, si $t' > t$, et si ces valeurs sont connues, $M'(t')$ d'une part, $M(t)$ [et plus généralement $M(t) - M(u)$, si $u < t$] d'autre part, sont indépendants. En désignant leurs écarts types conditionnels par $\sigma_n(t' | t)$ et $\lambda_n / \sqrt{t}$, on a

$$\lambda_n^2 = \frac{1}{\pi} I_{n-1} = \frac{1}{2} \frac{1.3.5\ldots(2p-1)}{2.4.6\ldots(2p)} \sim \frac{1}{2\sqrt{\pi p}} \qquad (p \to 8) \text{ (2)} \tag{4}$$

$$\sigma_n^2(t'|t) = \frac{c_p^2}{t'^4} \int_t^{t'} \left(1 - \frac{u^2}{t'^2}\right)^{2p-2} u^2 \, du < \frac{c_p^2}{t'^4} \left(1 - \frac{t^2}{t'^2}\right)^{2p-2} \frac{t'^3 - t^3}{3}. \tag{5}$$

---

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1181 et 1584. La première de ces Notes contenait un énoncé inexact (p. 1183, l. 3 à 5). Dans la seconde, Note (4), au lieu de $2\Gamma(t, u)/(u - 1)$, il faut lire $2\Gamma(t, u)/u - 1$.

(2) La formule $\pi \lambda_n^2 = I_{n-1}$ reste probablement exacte pour $n = 2p$. Mais notre méthode de démonstration ne s'étend pas à ce cas.

Comme $c_p = o(p)$, λ_n tend vers zéro, et $\sigma_n(t'|t)$ tend rapidement vers zéro, pour p infini et $n = 2p + 1$.

2. *Cas de l'espace de Hilbert.* — Dans ce cas, il ne suffit pas qu'une fonction soit continue pour que sa moyenne sur une sphère soit définie. La fonction $M(t)$ n'en est pas moins pr. s. bien définie, et, sauf à l'origine, indéfiniment dérivable et à covariance analytique. Quoique la formule (2) devienne illusoire à la limite, on déduit de (4) et (5) que :

Théorème. — *La fonction* $\overline{M}(t)$ *est déterminée dans* $(0, \infty)$ *si l'on connaît en un seul point sa valeur et celle de toutes ses dérivées.*

C'est ce déterminisme, réalisé même à l'extérieur de la sphère qui porte les données, qui nous a paru surprenant. Mais il ne s'applique qu'aux moyennes, et non à la fonction $X(A)$ elle-même.

Pour cette fonction, les *données de Cauchy* relatives à une surface S consistent dans la donnée d'une fonction $f(A)$, définie au voisinage de S, et telle qu'on ait, quel que soit p, $X(A) - f(A) = o(\delta^p)(\delta \downarrow 0$; δ est la distance de A à S), et cela uniformément sur toute la surface. Dans ces conditions, on déduit du théorème précédent que : *les données de Cauchy relatives à une surface fermée* S *déterminent* $X(A)$ *à l'intérieur*. La conclusion subsiste même si l'on fait abstraction des parties de S qui sont planes ou tournent leur convexité vers l'intérieur. Si ces parties convexes vers l'intérieur existent, $X(A)$ est même déterminé en certains points extérieurs ([3]).

Mais il ne semble pas que $X(A)$ soit jamais déterminé par les données de Cauchy en aucun point extérieur au plus petit corps convexe contenant S. Si $X(A)$ était déterminé en un tel point, on serait conduit à conclure que cette fonction est déterminée dans tout l'espace si elle est connue dans une sphère. Cela serait bien étrange. Mais, d'après le déterminisme en moyenne, sa moyenne sur n'importe quelle sphère *ayant son centre intérieur à* S est bien déterminée, et cette propriété s'étend à une classe étendue de surfaces convexes.

3. Si n est fini (pair ou impair), nous définirons comme ci-dessus les données de Cauchy relatives à $X(A)$ et une surface S, mais en prenant pour p le nombre (entier ou non) défini par $n = 2p + 1$. Il semble que : *si ces données sont connues sur une surface fermée, l'intérieur et l'extérieur deviennent indépendants*. Ce serait un *caractère markovien généralisé*. Nous énonçons cette hypothèse dans l'espoir de provoquer des recherches sur un problème qui, même dans le cas de la sphère, semble difficile.

([3]) Pour énoncer le résultat que nous croyons le plus général dans cet ordre d'idées, il faudrait introduire la notion de courbure moyenne. Or cette notion dépend de l'ordre des axes. Il en résulte une difficulté que nous n'avons pas résolue.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les répartitions de Poisson.* Note de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Robert Fortet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous ne croyons pas qu'on ait énoncé explicitement la définition la plus générale des répartitions de Poisson; cette définition semble devoir être utile et peut être posée ainsi :

Soit $\mathfrak{X}$ un espace quelconque d'éléments x, $\mathcal{B}$ un corps borélien de sous-ensembles $e \subset \mathfrak{X}$, $m(e)$ une mesure (non négative, mais pas nécessairement bornée, ni même finie) sur $\mathcal{B}$. Une catégorie d'épreuves dont chacune consiste à choisir aléatoirement une famille F d'éléments de $\mathfrak{X}$ est une *répartition de Poisson* si les conditions suivantes sont satisfaites :

α. Pour tout $e \in \mathcal{B}$ de mesure $m(e) < +\infty$, le nombre $M(e)$ des éléments de F appartenant à e est presque-sûrement fini;

β. La variable aléatoire $M(e)$ obéit à la loi de Poisson de paramètre $m(e)[0 \leq m(e) < +\infty]$;

γ. Si k est un entier > 0 quelconque, $e_1, e_2, \ldots, e_k$, k ensembles disjoints quelconques de $\mathcal{B}$ de mesures $m(e_j)$ finies, les k variables aléatoires $M(e_j)$ sont mutuellement indépendantes.

Les propriétés suivantes d'une répartition de Poisson sont immédiates :

a. Soit $e \in \mathcal{B}$ avec $0 < m(e) < +\infty$; conditionnellement quand $M(e) = k$, k entier > 0 quelconque, la répartition sur e des k éléments de F qui lui appartiennent équivaut à choisir sur e indépendamment ces k éléments, chacun selon la loi de probabilité $m(e')/m(e)$ [e' sous-ensemble quelconque de e appartenant à $\mathcal{B}$].

b. soit une famille d'ensembles e_t de $\mathcal{B}(0 \leq t < +\infty)$, telle que : α. $e_t \subset e_\tau$ si $t < \tau$; β. e_0 se réduit à un élément x_0; γ. $m(e_t)$, qui est nécessairement une fonction non-décroissante de t, est continue, même pour $t \to +0$, avec $m(e_0) = 0$; soit T la variable aléatoire définie par : si $t < T$, e_t ne contient aucun élément de F; si $t > T$, e_t contient au moins un élément de F. Soit enfin $\Phi(t)$ la fonction de répartition de T; on a $\Phi(t) = 1 - e^{-m(e_t)}$.

c. Soit $\mathcal{Y}$ un second espace quelconque d'éléments y, $\mathfrak{C}$ un corps borélien de sous-ensembles ω de $\mathcal{Y}$; à chaque $x \in \mathfrak{X}$ faisons correspondre une *mesure de probabilité* $p(x; \omega)$ sur $\mathfrak{C}$, et un élément aléatoire $Y(x)$ dans $\mathcal{Y}$, de loi $p(x; \omega)$; on suppose que pour tout ω, $p(x; \omega)$, comme fonction de $x \in \mathfrak{X}$ est mesurable $-m$; et que les $Y(x)$, pour les divers $x \in \mathfrak{X}$, sont mutuellement indépendants.

Soit $e \in \mathcal{B}$ avec $m(e) < +\infty$; soient $X_1, X_2, \ldots, X_j, \ldots$ les éléments de F qui appartiennent à e; sur $\mathcal{Y}$, les $Y(X_j)$ sont répartis à la Poisson, relativement au corps $\mathfrak{C}$, l'espérance mathématique $n(\omega)$ du nombre $N(\omega)$ des $Y(X_j)$ qui

appartiennent à ω étant

(1) $$n(\omega) = \int_e p(x; \omega)\, m(dx).$$

Ceci peut s'étendre à des cas où $m(e) = +\infty$.

La propriété c est souvent utile; supposons par exemple que $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{Y}$ sont l'axe des temps Ot; sur Ot considéré comme $\mathfrak{X}$, une répartition de Poisson d'instants $\ldots, t_j, \ldots$, est donnée; une famille quelconque de variables aléatoires $T(t)$ est donnée, les $T(t)$ pour les diverses valeurs de t étant toutefois indépendantes; on pose : $\tau_j = t_j + T(t_j)$; la répartition des τ_j sur Ot (considérée cette fois comme $\mathfrak{Y}$) est de Poisson; leur densité est liée à celle des t_j par (1).

On peut naturellement définir et étudier des fonctions aléatoires déduites d'une répartition générale de Poisson [1] (la fonction et sa variable pouvant prendre leurs valeurs dans des espaces plus généraux que celui des nombres).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Semi-groupes généralisés et processus de Markoff.* Note de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'étude des processus de Markoff non stationnaires conduit à généraliser la notion de semi-groupe [1]. Nous montrons d'abord comment la théorie des semi-groupes généralisés (s. g. g.) se ramène à celle des semi-groupes. Ensuite nous donnons sous une hypothèse très large la forme de l'opérateur infinitésimal associé à un processus de Markoff sur l'espace euclidien.

1° Un s. g. g. sur un Banach $\mathfrak{X}$ est par définition une famille à deux paramètres réels s et t ($s \leq t$) d'endomorphismes Φ_s^t de $\mathfrak{X}$ tels que $\Phi_s^\tau \Phi_\tau^t = \Phi_s^t$ ($s \leq \tau \leq t$). Si $C(\mathfrak{X})$ désigne l'espace des applications continues de $[-\infty, +\infty]$ dans $\mathfrak{X}$, la formule

(1) $$\Phi_a f(s) = \Phi_s^{s+a} . f(s+a) \qquad (a \geq 0)$$

définit dans $C(\mathfrak{X})$ un semi-groupe fortement continu d'endomorphismes si et seulement si Φ_s^t est un s. g. g. sur $\mathfrak{X}$ fortement continu en (s, t). Nous avons obtenu des résultats analogues au précédent sur d'autres espaces de fonctions que $C(\mathfrak{X})$.

2° Un processus de Markoff stationnaire sur l'espace euclidien E_n est pour nous [(2)] un semi-groupe faiblement continu ($s \geq 0$) ($=$ fortement continu : $s \geq 0$) d'endomorphismes positifs Φ_s sur l'espace C_n des fonctions continues $[-\infty, +\infty]^n$ tel aussi que $\Phi_s 1 \leq 1$. La traduction de nos hypothèses sur les fonctions de passage du processus se fait encore comme dans [2]. Ω est l'opérateur infinitésimal de $\{\Phi_s\}$.

---

(1) *Cf.* A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, chap. V.

(1) *Cf.* Blanc-Lapierre et Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, p. 198.

(2) *Annals Math.*, 1954, p. 417.

Le théorème semi-groupal suivant est fondamental : tout processus stationnaire de Markoff est limite au sens fort de processus uniformes, un processus uniforme correspondant par définition à un semi-groupe uniformément continu. Les processus uniformes sont faciles à déterminer ; moyennant l'hypothèse H énoncée ci-après, le passage à la limite peut se faire en utilisant les propriétés des fonctions caractéristiques indéfiniment divisibles et celles de la topologie faible du dual d'un Banach associé à C_n ; si f est deux fois continûment différentiable dans C_n, Ωf existe et vaut :

$$(2)\qquad \Omega f(z) = -\alpha(z).f(z) + \sum_i \gamma^i(z).\partial_i f(z) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} s^{ij}\partial_{ij} f(z) + \int \left[f(\xi + z) - f(z) - \frac{1}{1+|\xi|^2}\sum_i \xi^i.\partial_i f(z) \right] \frac{1+|\xi|^2}{|\xi|^2} d_\xi \Psi'(z, \xi)$$

où *a*. $\alpha(z)$, $\gamma^i(z)$ et $s^{ij}(z) + \int (\xi^i \xi^j / |\xi|^2) d_\xi \Psi'(z, \xi)$ sont continues en z ; *b*. $\Psi'(x)$ est une famille faiblement continue de mesures positives sur $C\{0\}$ dans E_n ; *c*. $(s^{ij}(z))$ est semi-définie positive et $\alpha(z) \geqq 0$.

Hypothèse H. — $\Omega(e^{itu}) = \Psi(t, z)$ existe lorsque t parcourt un voisinage de zéro et est équicontinu en t. Cette hypothèse que la théorie des semi-groupes introduit naturellement est celle qu'utilise Ito ([3]) [plutôt d'ailleurs que celle qu'énonce cet auteur en termes de convolution]. Nous montrerons plus tard comment on peut se débarrasser de cette hypothèse ([4]).

Les conditions *a-c* sont suffisantes pour intégrer le semi-groupe à partir de Ω ; essentiellement parce que les processus uniformes correspondant à $\lambda\Psi/(\lambda - \Psi)$ $(\lambda > 0)$ convergent fortement lorsque $\lambda \to \infty$.

Enfin d'après le 1° et sous l'hypothèse H, les résultats précédents restent valables pour un processus non stationnaire sur E_n en faisant dépendre les α, γ, δ, Ψ' de la variable temporelle.

ÉLASTICITÉ. — *Solution de quelques cas de stabilité de structures au moyen de réseaux résistifs superposés*. Note (*) de M. **Robert Scanlan**, présentée par M. Joseph Perès.

Malavard et Boscher ont signalé ([1]) que des réseaux purement résistifs permettent de traiter, par des approximations successives très pratiques, des problèmes de détermination de valeurs et fonctions propres. J'envisage ici de nouvelles applications dans le domaine de la résistance des structures ([2]).

([3]) *Memoirs of the Amer. Math. Soc.*, 1951.

([4]) *Cf.* déjà notre travail : *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 590.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1093.

([2]) *Cf.* aussi, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1470.

Colonne soumise à des charges longitudinales, par exemple à section constante, encastrée rigidement à sa base et chargée de son propre poids (p par unité de longueur). Le valeur critique p_{cr} est telle que

$$(1)\qquad \mathrm{EI}\frac{d^2 w}{dx^2} = p_{cr}\int_x^l (w' - w)\,dx',$$

w et w' étant les flèches en x et x'; on peut toujours supposer $w(l) = 1$.

Partons d'une loi plausible $w_1(x)$ pour la flèche $[w_1(l) = 1]$ et soit le réseau électrique de la figure, dont les nœuds de gauche sont au même potentiel (conventionnellement 100) et alimentent par les résistances $\overline{\mathrm{R}}$ les nœuds de

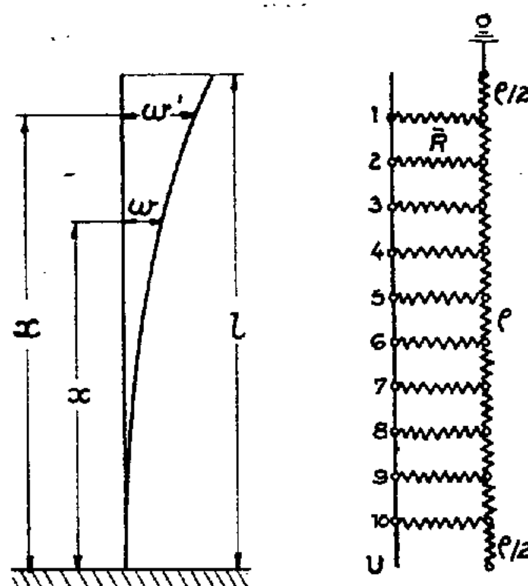


Fig. 1 *a*.

droite dont le premier (extrémité libre de la poutre) est au potentiel zéro. Si l'on prend les $\overline{\mathrm{R}}$ inversement proportionnels aux valeurs de l'intégrale $\int_x^l (w'_1 - w_1)dx'$ et si les données du réseau sont bien choisies (les $\overline{\mathrm{R}}/\rho$ assez grands, les nœuds assez serrés), les valeurs des potentiels aux nœuds de droite définissent une fonction $\mathrm{V}(x)$ répondant à

$$\mathrm{EI}\frac{d^2\mathrm{V}}{dx^2} = -\mathrm{K}\int_x^l (w'_1 - w_1)\,dx', \qquad \left(\frac{d\mathrm{V}}{dx}\right)_{x=0} = 0,$$

la constante K se calculant immédiatement d'après les données du réseau. Une seconde approximation de la loi des flèches sera définie par

$$w_2 = 1 - \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{V}_{\max}}, \qquad [\mathrm{V}_{\max} = \mathrm{V}(0)];$$

d'où une troisième approximation, etc. La convergence est très rapide vers le mode $w(x)$, et lorsque ce mode est obtenu, on a $p_{cr} = \mathrm{K}/\mathrm{V}_{\max}$. Dans l'exemple indiqué, trois approximations donnent p_{cr} à 4 % près, l'erreur dépendant essentiellement du calcul approché de l'intégrale. Le cas général où p et EI dépendraient de x se traite de même.

Colonne sur base élastique ou colonne vibrante. — La figure 1 *b* représente la colonne et le modèle analogique. Les équations du problème sont

$$\mathrm{EI}\frac{d^2 w}{dx^2} = -\mathrm{P}_{cr} w - \mathrm{M}_r, \qquad \frac{d^2 \mathrm{M}_r}{dx^2} = \beta w,$$

où β est la raideur de la base élastique par unité de longueur.

P_{cr} et le mode $w(x)$ sont obtenus par approximations successives analogues aux précédentes en partant de valeurs plausibles de w. Le réseau comporte deux lignes superposées, de résistances r et ρ, la ligne des r correspondant aux

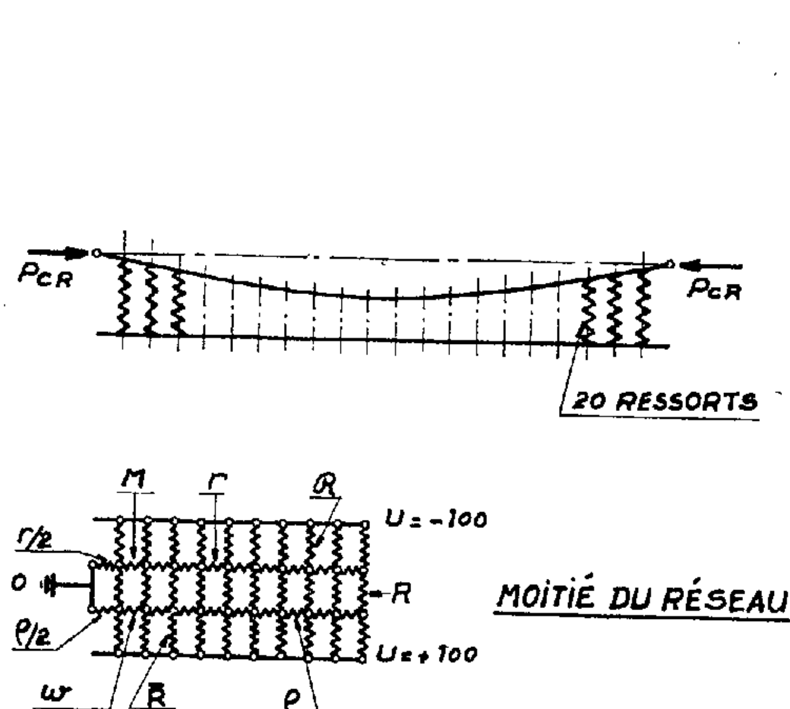


Fig. 1 *b*.

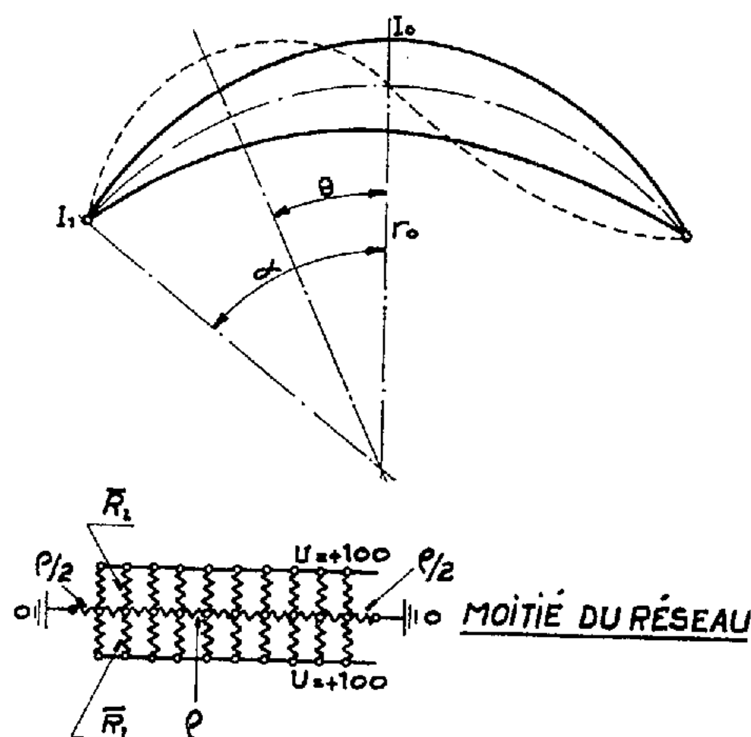


Fig. 1 *c*.

moments M_r et celle des ρ aux flèches w. Les valeurs des résistances $\overline{\mathrm{R}}$, R, $\mathcal{R}$ respectivement proportionnelles aux EI/w, EI, $1/\beta w$ doivent être choisies de façon que l'amplitude de variation des potentiels de la ligne w, soit faible par rapport à celle des potentiels de la ligne M_r, elle-même faible par rapport à la différence de potentiel d'alimentation (-100, $+100$).

Le cas de la *colonne vibrante* se traite de même, la seule différence dans les équations étant que β devient $-m\omega^2 w$, ω étant la pulsation, de sorte que la ligne M_r doit être alimentée à $+100$ comme la ligne w. On retrouve la valeur propre théorique à 0,5 %.

Flambage dans son plan d'un arc à rigidité variable. — J'ai choisi un arc circulaire (*fig.* 1 *c*) dont le flambage répond à l'équation

$$\mathrm{EI}\frac{d^2 w}{d\Theta^2} = -\mathrm{EI}\, w - r_0^2 \mathrm{S}\, w \quad (^3).$$

L'arc est simplement appuyé aux bouts. Une seule ligne de résistances ρ repré-

(3) *Cf.* TIMOSHENKO, *Theory of Elastic Stability*, p. 225.

sente sa flèche, la ligne étant alimentée des deux côtés à travers de grandes résistances R_1 et R_2 respectivement proportionnelles à $1/\varpi$ et EI/ϖ. Même procédé itératif pour avoir S_{cr} ; on le retrouve à 0,1 % près.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Dynamique des systèmes à nombre de particules variable. Application à l'autopropulsion.* Note de M. **Fernand Tesson**, présentée par M. Georges Darrieus.

Pour l'étude dynamique des systèmes S de particules qui se trouvent à l'intérieur d'une surface $\Sigma(t)$ dont le mouvement est connu par rapport à un repère $\mathcal{R}$, on applique les principes de la Dynamique au système $S^*(\tau, t)$ qui coïncide à l'instant τ avec $S(t)$ et qui est toujours constitué des mêmes particules. Le cas où Σ est fixe par rapport à $\mathcal{R}$ (parties métalliques de l'engin), intéresse l'autopropulsion.

Pour les notations, on se reportera à une Note antérieure [1]; la relation (2) peut être appliquée au moment résultant d'un système de vecteurs $\rho\vec{a}\,d\omega$ par rapport à un point O fixe dans le repère $\mathcal{R}$.

On a, en posant

$$\vec{\mathfrak{M}}_0^*(\tau, t) = \int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} \overrightarrow{OP} \wedge \rho\vec{a}\,d\omega, \qquad \vec{\mathfrak{M}}_0(t) = \int_{\mathcal{V}(t)} \overrightarrow{OP} \wedge \rho\vec{a}\,d\omega,$$

$$(9) \qquad \frac{\partial \vec{\mathfrak{M}}_0^*(\tau, t)}{\partial t} = \frac{d\vec{\mathfrak{M}}_0(t)}{dt} + \int_{\Sigma(t)} \overrightarrow{OQ} \wedge \vec{a}\,d\mu_s \qquad \text{pour} \quad t = \tau.$$

On peut avec les notations sur les torseurs écrire en tenant compte de (2)

$$(10) \qquad \frac{\partial}{\partial t}\Big[\rho\vec{a}\,d\omega\Big]_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} = \frac{d}{dt}\Big[\rho\vec{a}\,d\omega\Big]_{\mathcal{V}(t)} + \Big[\vec{a}\,d\mu_s\Big]_{\Sigma(t)} \qquad \text{pour} \quad t = \tau,$$

$\Big[\vec{a}\,d\mu_s\Big]_{\Sigma(t)}$ étant le torseur des vecteurs débits massiques de $\vec{a}$ sortant de $\Sigma(t)$. Cette relation appliquée aux quantités de mouvement constitue une généralisation du théorème d'Euler.

1. *Mouvement absolu du centre de gravité* G *de* S. — Il est donné par (8) dans le cas général. Dans le cas de l'autopropulsion (statoréacteur par exemple), (8) donne

$$(11) \qquad M\left(\frac{d^2\overrightarrow{O_1G}}{dt^2}\right)_{\mathcal{R}_a} = \vec{F}_e + (\mu_s - \mu_i)\left(\frac{d\overrightarrow{OG}}{dt}\right)_{\mathcal{R}} - \frac{d}{dt_{\mathcal{R}}}\left(\mu_s\overrightarrow{GG_s} - \mu_i\overrightarrow{GG_i}\right)$$
$$- 2\vec{\Omega} \wedge \left(\mu_s\overrightarrow{GG_s} - \mu_i\overrightarrow{GG_i}\right) - \left(\mu_s\vec{V}_{rsm} - \mu_i\vec{V}_{rim}\right).$$

(11) montre que l'on doit ajouter aux forces extérieures une « force de jet »

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 845; les équations numérotées de (1) à (8) indiquées ici sont celles de cette Note.

dépendant de μ. En général G est situé sur l'axe de l'engin, G_i et G_s sont fixes sur cet axe; $\dot{\mu}_s \vec{V}_{rsm} - \mu_i \vec{V}_{rim}$ est le terme habituel de poussée; on note la présence d'une composante normale à l'axe et à la vitesse angulaire $\vec{\Omega}$.

2. *Mouvement autour du centre de gravité* (Σ *variable*). — Le théorème classique s'écrit pour un repère $[G^\star]$ d'axes d'origine $G^\star$ et parallèles aux axes absolus, τ étant déterminé,

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathcal{V}^\star(\tau,t)} \overrightarrow{G^\star P} \wedge \vec{V}_{G^\star}(P)\rho\, d\omega = \mathfrak{M}_{G^\star}[Fe] \quad \text{ou} \quad \int_{\mathcal{V}^\star \text{ ou } \mathcal{V}} \overrightarrow{GP} \wedge \frac{D\vec{V}_{G^\star}(P)}{dt}\rho\, d\omega = \mathfrak{M}_G[Fe],$$

$\vec{V}_{G^\star}(P)$ et $\vec{V}_G(P)$ sont les vitesses de la particule passant en P, respectivement par rapport à $[G^\star]$ et à $[G]$, ce dernier repère étant déduit de $[G^\star]$ par la translation $\overrightarrow{G^\star G}$; comme $\vec{V}_{G^\star}(P) = \vec{V}_G(P) + (d\overrightarrow{G^\star G}/dt)$ et que $\int_{\mathcal{V}(t)} \overrightarrow{GP}\rho\, d\omega = 0$,

$$(12) \quad \mathfrak{M}_G[Fe] = \int_{\mathcal{V}^\star(\tau,t)} \frac{D}{dt}\left[\overrightarrow{GP} \wedge \vec{V}_G(P)\right]\rho\, d\omega = \frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathcal{V}^\star(\tau,t)} \left[\overrightarrow{GP} \wedge \vec{V}_G(P)\right]\rho\, d\omega$$
$$= \frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)} \overrightarrow{GP} \wedge \vec{V}_G(P)\rho\, d\omega + \int_{\Sigma(t)} \overrightarrow{GQ} \wedge \vec{V}_G(Q)\, d\mu_s.$$

Le théorème s'énonce comme dans le cas classique mais en ajoutant le moment résultant par rapport à G des vecteurs $\vec{V}_G(Q)\, d\mu_s$ (²).

Méthode des mouvements relatifs appliquée à l'autopropulsion. — On donne ici une extension de la méthode utilisée par M. P. Girardin (³). Le principe fondamental donne en calculant $[\mathcal{J}^\star]$ $[\mathcal{Q}_r^\star]$, torseurs d'inertie et de quantités de mouvement relatives à un repère $\mathcal{R}_G(G\xi\eta\zeta)$, $O\xi$ $O\eta$ $O\zeta$ étant les axes engin (⁴), et en appliquant (2).

$$(13) \quad \mathfrak{M}_G[F_e] = \frac{d}{dt}(\vec{\Omega} I_G) - \int_{\mathcal{V}(t)} \overrightarrow{GP}\left(\overrightarrow{GP}.\frac{d\vec{\Omega}}{dt}\right)\rho\, d\omega$$
$$+ \int_{\mathcal{V}(t)} \overrightarrow{GP} \wedge \vec{\Omega}(\vec{\Omega}.\overrightarrow{GP})\rho\, d\omega + \vec{\Omega}\int_{\Sigma(t)} GQ^2\, d\mu_s$$
$$- 2\int_{\mathcal{V}(t)} \left(\frac{D\,\overrightarrow{GP}}{dt}\right)_{\mathcal{R}_G} (\vec{\Omega}.\overrightarrow{GP})\rho\, d\omega$$
$$+ \frac{d}{dt_{\mathcal{R}_G}}\int_{\mathcal{V}(t)} \overrightarrow{GP} \wedge \left(\frac{D\,\overrightarrow{GP}}{dt}\right)_{\mathcal{R}_G}\rho\, d\omega + \int_{\Sigma(t)} \overrightarrow{GQ} \wedge \left(\frac{D\,\overrightarrow{GQ}}{dt}\right)_{\mathcal{R}_G} d\mu_s$$

les deux derniers termes étant l'expression de $\mathfrak{M}_G[\mathcal{Q}_r^\star]$.

(²) J. B. Rosser, *Mathematical Theory of Rocket Flight*, p. 243.
(³) P. Girardin, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 843.
(⁴) J. Pérès, *Mécanique Générale*, p. 186.

Dans le cas de l'autropropulsion, avec symétrie axiale, le jet étant solidaire en rotation de l'engin, la vitesse d'une particule par rapport à $\mathcal{R}_G$ étant $[u, v, w] = [D\xi/dt, D\eta/dt, D\zeta/dt]$, on a

$$(14)\quad \mathfrak{M}_{G\xi}[F_e] = \frac{d}{dt}(I_{G\xi}\Omega_\xi) + \Omega_\xi \int_{\Sigma(t)} (\zeta^2 + \eta^2)\, d\mu_s - 2\int_{\mathcal{V}(t)} u(\eta\Omega_\eta + \zeta\Omega_\zeta)\rho\, d\omega$$

$$(15)\quad \mathfrak{M}_{G\eta}[F_e] = \frac{d}{dt}(I_{G\eta}\Omega_\eta) + \Omega_\xi\Omega_\zeta(I_{G\xi} - I_{G\eta}) + \Omega_\eta \int_{\Sigma(t)} (\xi^2 + \zeta^2)\, d\mu_s - 2\int_{\mathcal{V}(t)} v(\Omega_\xi\xi + \Omega_\zeta\zeta)\rho\, d\omega$$

applicables aux stato-réacteurs avec le remplacement de $d\mu_s$ par $d\mu_s - d\mu_i$ et de Σ par $\Sigma_s - \Sigma_i$ (Σ_s section de sortie, Σ_i section d'entrée).

Si $\vec{\Omega}$ se réduit à une composante $\vec{\Omega}_\eta$ normale à $\vec{\xi}$

$$\mathfrak{M}_{G\eta}[F_e] = \frac{d}{dt}(I_{G\eta}\Omega) + \Omega \int_{\Sigma(t)} (\xi^2 + \zeta^2)\, d\mu_s$$

le terme de droite jouant le rôle d'amortissement [5].

HYDRAULIQUE. — *Détermination par analogie électrique de l'amplitude des oscillations du plan d'eau dans les cheminées d'équilibre.* Note de M. **Jean Gruat**, transmise par M. Léopold Escande.

Description d'un appareil d'analogie électrique et comparaison des résultats obtenus avec ceux que donnent diverses théories et expériences relatives aux chambres d'équilibre.

En utilisant les notations fournies par les figures 1 et 2, l'analogie est mise en évidence, dans le cas d'une chambre à section constante, avec ou sans étranglement, par les équations suivantes :

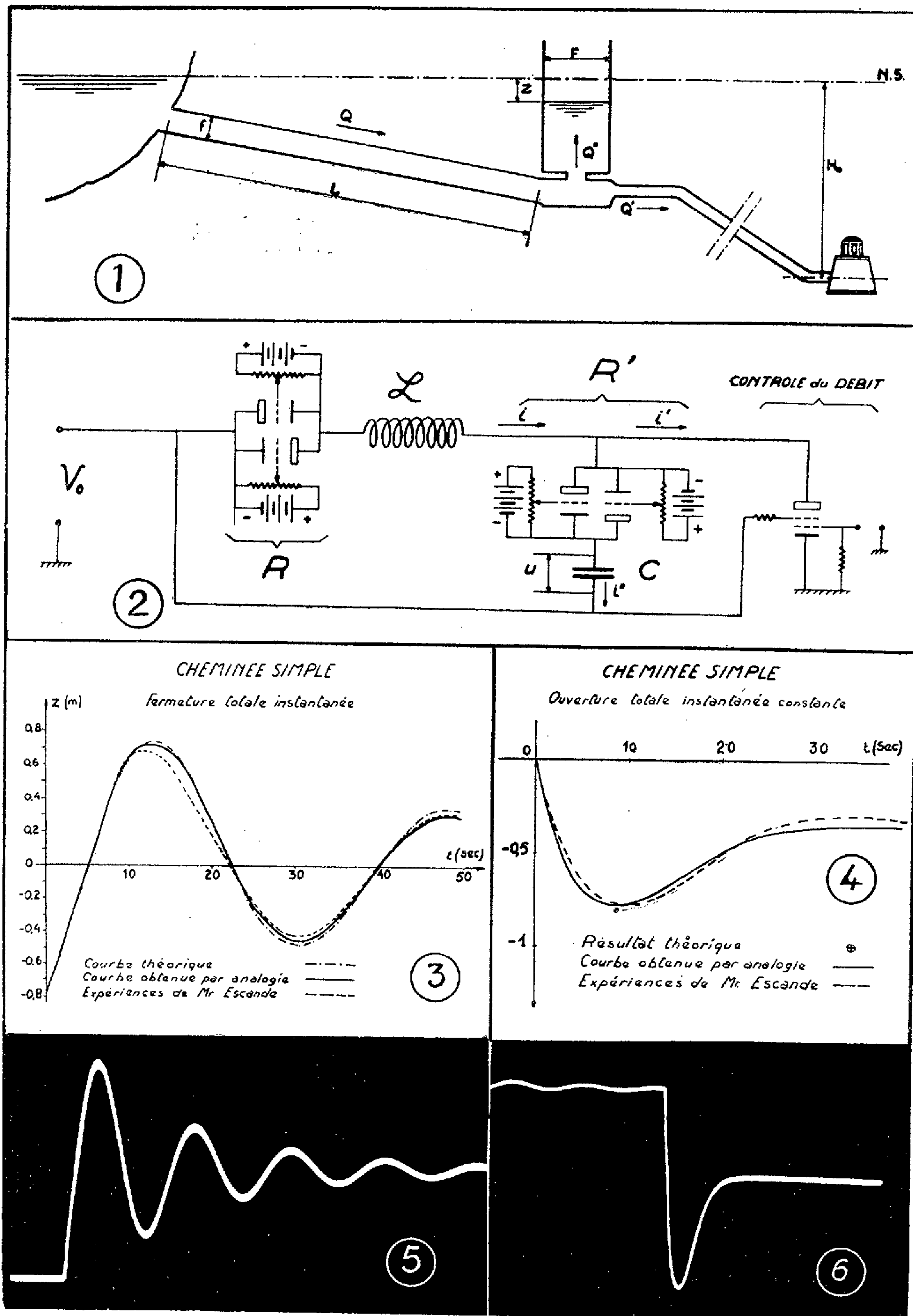
$$\text{Système hydraulique}\begin{cases} \dfrac{L}{gf}\dfrac{dQ}{d\theta} + Z + \varepsilon K Q^2 + \varepsilon K' Q''^2 = 0 \\ Q = F\dfrac{dz}{d\theta} + Q'; \end{cases}$$

$$\text{Système électrique}\begin{cases} \mathcal{L}\dfrac{di}{dt} + u + Ri + R' i'' = 0 \\ i = C\dfrac{du}{dt} + i'. \end{cases}$$

Nous avons, en particulier, réalisé une loi de chute de tension semblable à la loi des pertes de charge, c'est-à-dire une chute de tension proportionnelle

(5) *Cf.* P. Girardin, *loc. cit.*

au carré de l'intensité (tant pour la correspondance des pertes de charge dans le canal d'amenée que dans l'étranglement). Dans ce but, nous utilisons deux tubes 6 N 7 montés en opposition, à grilles polarisées positivement.



Cet appareil d'analogie permet d'étudier les cheminées simples ou à étranglement montées sur un canal d'amenée en charge alimenté par un lac amont à niveau constant. Les manœuvres de fermeture ou d'ouverture étudiées peuvent être instantanées ou obéir à une loi linéaire, être totales ou partielles, simultanées ou non. On peut considérer que le débit absorbé par la conduite forcée peut suivre une loi de variation absolument quelconque, en fonction de la charge.

Au moyen de cet appareil, nous avons entrepris l'étude, par analogie électrique, de divers problèmes qui avaient déjà fait l'objet de certaines recherches théoriques et expérimentales de M. Escande sur les cheminées d'équilibre [1].

Les premières comparaisons que nous avons ainsi effectuées concernent les manœuvres instantanées de fermeture ou d'ouverture dans le cas des chambres d'équilibre ordinaires, sans étranglement : les résultats obtenus ont mis en évidence un degré de concordance élevé.

On peut s'en rendre compte en considérant les figures 3 et 4 qui concernent respectivement une fermeture totale instantanée (*fig.* 3) et une ouverture (*fig.* 4).

La hauteur de chute étant relativement peu élevée, il est nécessaire, pour la précision des résultats concernant l'ouverture, de tenir compte de la variation de la hauteur de chute résultant des oscillations du plan d'eau.

Les enregistrements correspondant à ces deux expériences sont reproduits sur les figures 5 et 6.

Comme on le voit, l'emploi de l'appareil d'analogie électrique permet d'obtenir des résultats d'un haut degré d'approximation aussi bien vis-à-vis de la théorie que des expériences effectuées sur des modèles hydrauliques.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les termes séculaires du développement des grands axes par rapport aux masses.* Note de M. **Jean Meffroy**, transmise par M. Jean Chazy.

Développant les demi-grands axes a et a' suivant les puissances des masses et cherchant à étendre le théorème de Laplace et Lagrange sur l'invariabilité des grands axes et le théorème de Poisson, nous montrons ici avec précision que la perturbation du troisième ordre $\delta^3 a$ contient effectivement un terme séculaire pur en t lorsque les excentricités e et e', les inclinaisons i et i' et le rapport a/a' sont assez petits.

Nous avons montré dans une précédente Note [1] que les termes séculaires purs de $\delta^3 a$ ont une expression analytique de la forme

$$\mathrm{F}m'^3 t + \mathrm{G}mm'^2 t + \mathrm{H}m^2 m' t, \tag{1}$$

[1] L. Escande, Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations de l'eau dans les chambres d'équilibre.
(Publications Scientifiques et Techniques de la Direction des Industries Aéronautiques, n° 187, 1943).

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 778.

où m est la masse de la planète troublée P rapportée au Soleil S ; m' la masse de la planète troublante P′ rapportée au centre de gravité de S et P ; F, G, H des fonctions des éléments canoniques de P et P′ autres que l et l'. Il nous reste à prouver que F, G, H ne sont pas simultanément nuls.

Après avoir constaté que F, G, H sont simultanément nuls dans le cas très simple où les excentricités et les inclinaisons sont nulles ([2]), nous avons considéré le cas où les inclinaisons sont nulles et où les excentricités ne sont pas nulles mais très petites. Désignant par R′ la partie du deuxième ordre par rapport aux masses de l'expression R qui figure dans la fonction perturbatrice $R(1+m)/m$ de P et dans la fonction perturbatrice $R(1+m+m')/(1+m)m'$ de P′, nous avons réduit le développement de R′ en série de polynomes de Legendre à son premier terme, ce qui revenait à négliger dans (1) les puissances du rapport a/a' supérieures à la sixième. En outre, dans l'expression de R′ à laquelle nous nous sommes ainsi bornés, nous avons écarté les puissances des excentricités supérieures à la quatrième. Enfin, nous nous sommes limités à l'examen des termes en $m'^3 t$ dont le coefficient F a pour valeur, conformément aux notations de notre précédente Note ([1])

$$\frac{1}{2}\frac{da}{dL}\left[\sum_{\alpha',\beta'}\frac{\alpha'}{A'^2}\left(\Big|\,|M', N'|, N\Big| + \alpha'\left|\frac{\partial S'}{\partial L}, N\right|\right) - 2\frac{dn}{dL}\sum_{\alpha',\beta'}\frac{\alpha'^3}{A'^3}|S', N|\right]$$
$$+\frac{1}{2}\frac{d^2a}{dL^2}\sum_{\alpha',\beta'}\frac{\alpha'^2}{A'^2}|S', N| + \frac{1}{8}\frac{da}{dL}\frac{d^2n}{dL^2}\sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'}\frac{\alpha\alpha'(\alpha+\alpha')^2}{AA'(A+A')}MM'M''.$$

Nous avons prouvé que l'expression $|S', N|$ et le produit $MM'M''$ ne renferment pas de termes de degré inférieur à 4 par rapport aux excentricités, et nous avons montré que l'expression

$$\Big|\,|M', N'|, N\Big| + \alpha'\left|\frac{\partial S'}{\partial L}, N\right|$$

renferme des termes de degré 2 au moins par rapport aux excentricités. Écartant les termes de degré supérieur à 2 par rapport aux excentricités, nous avons obtenu dans $\delta^3 a$ le terme séculaire pur

$$(2)\quad \frac{3^3}{2^5}m'^3 t\frac{1}{na}\left(\frac{a^2}{a'^3}\right)^3\left(\frac{1}{na^2}\right)^2 e'^2\left[\frac{-3.5}{2^2(-n+n')^2}+\frac{3^2}{(-n+2n')^2}+\frac{1}{(-2n+n')^2}\right]\sin(2\varpi-2\varpi');$$

nous avons montré que ce terme provient des termes de R′ des degrés 0, 1, 2, 3, 4 par rapport aux excentricités, et nous avons par ailleurs montré que les termes de R′ de degré supérieur à 4 par rapport aux excentricités n'introduisent dans le coefficient F que des termes de degré supérieur à 2 par rapport aux excentricités.

([2]) Ce résultat complète le résultat que j'ai énoncé et appliqué dans ma Note du 29 juin 1953, qui en fait est incomplète.

Développant en outre le moyen mouvement n suivant les puissances de la masse m, les quantités $1/(-n+n')^2$, $1/(-n+2n')^2$, $1/(-2n+n')^2$ suivant les puissances des masses m et m' et suivant les puissances du rapport n'/n, et réduisant chacun de ces développements à son premier terme, ce qui revient à écarter dans (2) les puissances des masses supérieures à la troisième et les puissances du rapport a/a' supérieures à la sixième, nous avons finalement obtenu dans $\delta^3 a$ le terme séculaire pur

$$\frac{3^3 \cdot 11}{2^6} m'^3 t \frac{a^{\frac{17}{2}}}{a'^9} e'^2 \sin(2\varpi - 2\varpi').$$

Il s'ensuit que si les excentricités, les inclinaisons et le rapport a/a' sont assez petits, $\delta^3 a$ contient encore un terme séculaire pur en t.

ASTROPHYSIQUE. — *Éruptions chromosphériques particulièrement importantes et activité géomagnétique.* Note de M. **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

On montre qu'une activité géomagnétique est liée à l'apparition de certaines éruptions et qu'elle est distincte de celle liée au passage de certaines taches au méridien central du Soleil.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré qu'il existe certainement une recrudescence de l'activité géomagnétique liée au *passage méridien central solaire de certaines taches*. Cette recrudescence est rattachée de façon très étroite au caractère radioélectrique de ces taches et cela quel que soit leur caractère éruptif. Mais de nombreux auteurs, en particulier G. E. Hale (2), C. W. Allen (3), H. W. Newton (4), E. Thellier (5) ont montré que précisément l'apparition sur le disque solaire de certaines des éruptions les plus importantes était aussi suivie d'une recrudescence de l'activité géomagnétique sans cependant pouvoir préciser si cet effet était en rapport avec l'effet des taches que nous venons de rappeler. Nous nous proposons, en utilisant les observations radioélectriques solaires, de distinguer l'effet dû aux éruptions de celui dû aux taches et, en établissant les relations qui existent entre ces deux effets, de montrer l'apport de l'observation radioélectrique à la détermination de l'activité géomagnétique de ces éruptions.

Les observations radioélectriques continues ont commencé en 1947. Dans le

---

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 940.
(2) *Astrophys. J.*, **73**, 1931, p. 379.
(3) *Monthly Notices*, **104**, 1944, p. 13.
(4) *Monthly Notices*, **103**, 1943, p. 244; **104**, 1944, p. 4.
(5) *Colloque international de Lyon C.N.R.S.*, 1947, p. 167.

Quarterly Bulletin of Solar Activity nous avons relevé depuis cette date 86 éruptions dont l'importance est notée 3 ou 3+ par au moins un observatoire.

En utilisant les critères proposés par J. F. Denisse (6) nous voyons que 55 d'entre elles sont apparues sur des taches R et 31 sur des taches Q. Nous appliquons la méthode des époques superposées (7) à la somme des huit caractères K_p qui caractérisent l'activité géomagnétique planétaire en prenant ici pour jour O le *jour d'observation de l'éruption*. Nous voyons sur la figure 1 que l'activité géomagnétique attribuée jusqu'ici à ces 86 éruptions est liée en fait à l'apparition des 55 éruptions des taches R puisque l'apparition des 31 éruptions des taches Q est suivie en général (75 % des cas) par une diminution de cette activité (peut-être due à l'effet signalé par J. F. Denisse (6) et liée au passage des taches Q elles-mêmes).

Cette première étude nous permet donc de préciser que l'apparition d'une éruption d'importance 3 ou 3+ sur une tache R est liée à une recrudescence de l'activité géomagnétique alors que celle d'une éruption identique sur une tache Q paraîtrait plutôt liée à une diminution de cette activité.

H. W. Newton (4) pense que les éruptions observées sur la partie centrale du disque (c'est-à-dire à moins de 45° du centre) sont étroitement liées à cette recrudescence d'activité, celles apparues sur le reste du disque étant pratiquement sans effet. Mais en portant (*fig.* 1) la distribution en longitude sur le

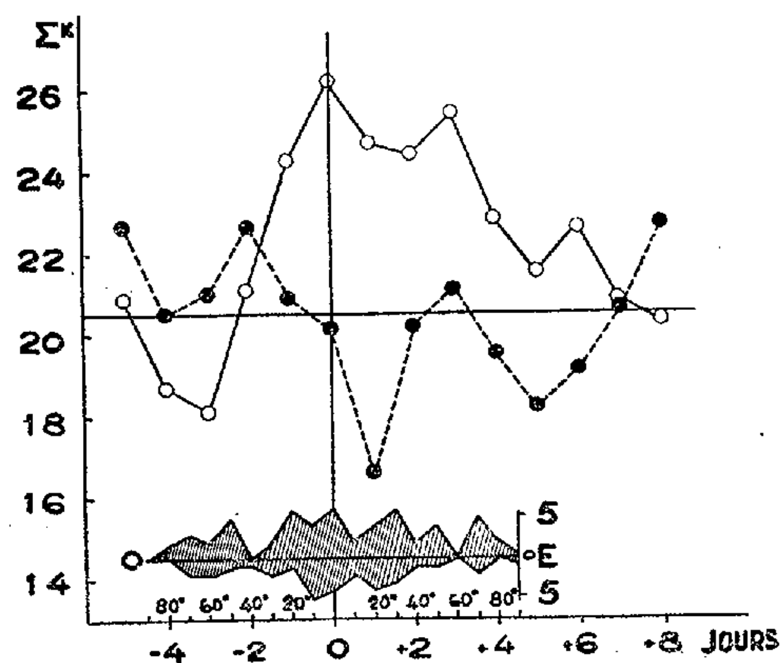


Fig. 1.

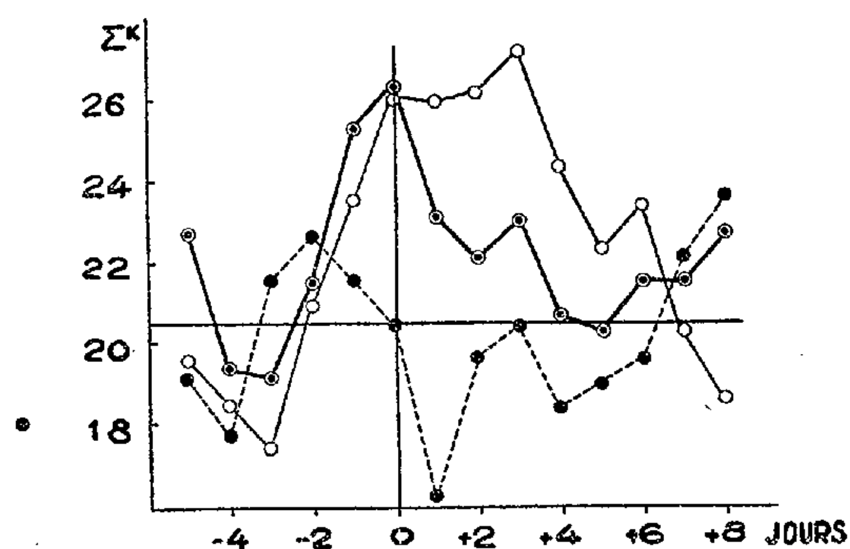


Fig. 2.

Fig. 1. — Activité géomagnétique moyenne pendant les jours qui entourent l'apparition de —o—o—, 55 éruptions des taches R; —·—·—·—, 31 éruptions des taches Q. Dans la partie inférieure de la figure, distribution en longitude des éruptions sur le disque : pour les taches R, en ordonnée positive; pour les taches Q, en ordonnée négative.

Fig. 2. — Activité géomagnétique moyenne pendant les jours qui entourent l'apparition de —o—o— 32 éruptions centrales des taches R; —·—·—·—, 21 éruptions centrales des taches Q; —·—·—, 23 éruptions non centrales des taches R.

---

(6) *Ann. Geophys.*, 8, 1952, p. 55.

(7) C. Chree et J. M. Stagg, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 227, 1928, p. 21.

disque des éruptions des taches R et des taches Q, nous avons du constater que 21 des 31 éruptions des taches Q, avaient lieu précisément sur la partie centrale du disque, et 32 des 55 éruptions des taches R, avaient été observées au même endroit. Nous avons donc étudié séparément, de la même façon que précédemment, les 32 éruptions centrales des taches R, les 23 éruptions non centrales de ces mêmes taches et les 21 éruptions centrales des taches Q. Nous avons porté les courbes ainsi obtenues sur la figure 2.

Nous remarquons que les éruptions centrales des taches Q sont suivies par une diminution aussi caractéristique que précédemment de l'activité géomagnétique. En ce qui concerne les éruptions des taches R, nous voyons que la position des éruptions sur le disque n'influe pas sur la recrudescence d'activité géomagnétique qui se produit au voisinage du jour O. D'autre part la persistance pendant quelques jours de cette recrudescence pour les éruptions centrales est à attribuer, selon toute vraisemblance, à l'effet dû aux taches [1] qui, ici, passent au méridien central du Soleil un jour proche de celui de l'éruption.

Malgré le nombre relativement restreint d'événements utilisables on peut conclure de cette étude et de la précédente [1] qu'il existe *deux effets géomagnétiques distincts* : l'un, très directif, est lié au passage au méridien central solaire des taches R et a lieu, en moyenne, deux jours après ce passage ; l'autre, certainement beaucoup moins directif, accompagne l'apparition des éruptions les plus importantes (3 et 3^+) qui viennent à se produire sur ces mêmes taches R.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul approché du terme du second ordre en théorie des perturbations.* Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Louis de Broglie

En théorie quantique des perturbations, le terme du second ordre dans le développement d'une certaine valeur propre E_m est donné par la formule bien connue :

$$E_m^{II} = \sum_{n \neq m} \frac{\langle m | V | n \rangle \langle n | V | m \rangle}{E_m^0 - E_n^0},$$

où V est le potentiel perturbateur, et où n est l'indice général représentant le système des états propres associés à l'Hamiltonien non perturbé (système dont l'état m fait partie).

Dans les problèmes atomiques, l'emploi direct de cette formule comporte en général l'évaluation d'une multiple infinité d'éléments de matrice, et ne peut donc guère être envisagé.

Nous proposons ici une méthode d'approximation permettant d'obtenir un ordre de grandeur convenable pour E_m^{II} en calculant seulement un nombre

restreint d'éléments de matrices; ceci à condition que l'état m soit un des états inférieurs du système considéré.

Notre méthode utilise la relation « de fermeture » (correspondant à un théorème élémentaire de la mécanique quantique) :

$$\sum_n \langle m \mid V \mid n \rangle \langle n \mid V \mid m \rangle = \langle m \mid V^2 \mid m \rangle;$$

relation qui permet d'écrire :

$$E_m^{II} = \sum_{n \neq m} \frac{\langle m \mid V \mid n \rangle \langle n \mid V \mid m \rangle}{E_m^0 - E_n^0} = \left(\frac{1}{E_m^0 - E_n^0}\right)_{moy} [\langle m \mid V^2 \mid m \rangle - (\langle m \mid V \mid m \rangle)^2].$$

où l'on a posé

$$\left(\frac{1}{E_m^0 - E_n^0}\right)_{moy} = \frac{\sum\limits_{n \neq m} \frac{1}{E_m^0 - E_n^0} \mid \langle m \mid V \mid n \rangle \mid^2}{\sum\limits_{n \neq m} \mid \langle m \mid V \mid n \rangle \mid^2}.$$

Nous introduisons les notations abrégées : $V(n)$ pour $\langle m \mid V \mid n \rangle$; $\overline{V}$ pour $\langle m \mid V \mid m \rangle$; $\overline{V^2}$ pour $\langle m \mid V^2 \mid m \rangle$; E pour E_m.

Nous écrivons donc

$$E^{II} = \sum_{n \neq m} \frac{\mid V(n) \mid^2}{E^0 - E_n^0} = \left(\frac{1}{E^0 - E_n^0}\right)_{moy} (\overline{V^2} - (\overline{V})^2).$$

Supposons maintenant que nous avons calculé quelques-uns des termes $\mid V(n) \mid^2/(E^0 - E_n^0)$, à savoir :

a. ceux qui se rapportent aux niveaux n inférieurs à m (termes positifs);

b. un petit nombre de ceux qui se rapportent aux premiers niveaux n situés au-dessus de m.

En utilisant l'indice général n' pour les termes calculés, et n'' pour les termes non calculés, nous pouvons écrire

$$E^{II} = \sum_{n'} \frac{\mid V(n') \mid^2}{E^0 - E_{n'}^0} - \left(\frac{1}{E_n^0 - E^0}\right)_{moy} \left[\overline{V^2} - (\overline{V})^2 - \sum_{n'} \mid V(n') \mid^2\right].$$

On a évidemment une valeur maximum de $1/(E_{n''}^0 - E^0)$ en considérant le niveau n'' le plus bas. On peut donc poser

$$E^{II} = \sum_{n'} \frac{\mid V(n') \mid^2}{E^0 - E_{n'}^0} - \alpha \left(\frac{1}{E_{n''}^0 - E^0}\right)_{max} \left[\overline{V^2} - (\overline{V})^2 - \sum_{n'} \mid V(n') \mid^2\right],$$

où α est un coefficient compris entre 0 et 1.

Le propre de la méthode consiste à postuler que α est à peu près indépendant du nombre de termes inclus dans le groupe n' (à condition qu'y figurent

tous les termes positifs). On déterminera par récurrence une valeur de α, et on vérifiera que celle-ci donne lieu à une valeur de E^{II} sensiblement indépendante du nombre de termes négatifs calculés. On adoptera alors ce résultat.

Il convient de faire deux remarques :

a. Nous avons assimilé les états du spectre continu aux états discrets. C'est là une simple question d'écriture.

b. Nous avons considéré un système non dégénéré. Dans le cas d'un système dégénéré (où plusieurs états n_i peuvent correspondre à une même valeur propre E^0_n), il faut prendre les précautions habituelles, c'est-à-dire s'arranger par des combinaisons linéaires pour avoir chaque fois :

$$\langle n_i | V | n_{i'} \rangle = 0 \qquad \text{pour} \qquad i \neq i'.$$

D'autre part, en appliquant notre méthode, il convient de considérer chaque fois comme un terme unique la somme $\sum_i [\,|V(n_i)|^2]/(E^0 - E^0_n)$.

CALORIMÉTRIE. — *Théorie générale du microcalorimètre Calvet.* Note (*) de M. **Gaston Laville**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le microcalorimètre Calvet ([1]) est essentiellement un volume conducteur qui reçoit par une portion S_1 de sa surface un flux de chaleur $\varphi(t)$. Par une autre portion S_2 de sa surface il émet un flux qui va se perdre dans une enceinte extérieure soigneusement thermostatisée.

Les équations de ce système sont

$$(1) \qquad \Delta\Theta = \frac{1}{h}\frac{\partial\theta}{\partial t}, \qquad K\frac{d\theta_1}{dn_1} = \varphi(t), \qquad K\frac{d\theta_2}{dn_2} + P(\theta_2 - \theta_3) = 0,$$

où l'on désigne par θ la température à l'intérieur du volume et par h la diffusivité ; θ_1 est la température sur S_1, θ_2 sur S_2 ; θ_3 est la température de l'enceinte externe. P est le coefficient d'échange thermique ou de pertes sur S_2.

La réponse enregistrée est, à un facteur près, $\theta_2 - \theta_3$. Si l'enceinte externe était parfaitement thermostatisée θ_3 serait une constante qu'on peut supposer nulle.

Les variations fortuites de θ_3 produisent une dérive du zéro qui, vu la linéarité des équations, se superpose à l'enregistrement qu'on obtiendrait sans cette perturbation.

Cherchons d'abord la forme de la réponse $\theta_2 = u_2(t)$ à un flux unité $\varphi(t) = \Upsilon(t)$ en l'absence de dérive. Cette réponse connue, la réponse à un flux quelconque s'obtiendra par un produit de composition.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) E. Calvet, *Le microcalorimètre à compensation par effets Joule et Peltier* (*Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 38, 1953, 3e fasc.).

Après transformation de Laplace le système (1) devient

$$(2)\qquad \Delta U = \frac{p}{h} U, \qquad K\frac{dU_1}{dn_1} = \frac{1}{p}, \qquad K\frac{dU_2}{dn_2} + PU_2 = 0.$$

Posons [2]

$$(3)\qquad u = f(t, M) + g(M)\Upsilon(t), \qquad \text{d'où} \qquad U = F(p, M) + \frac{g(M)}{p},$$

$g(M)$ est une fonction de point solution unique du système

$$(4)\qquad \Delta g = 0, \qquad K\frac{dg_1}{dn_1} = 1, \qquad K\frac{dg_2}{dn_2} + Pg_2 = 0,$$

$F(F, M)$ satisfait alors à

$$(5)\qquad \Delta F - \frac{p}{h}F - \frac{g}{h} = 0, \qquad K\frac{dF_1}{dn_1} = 0, \qquad K\frac{dF_2}{dn_2} + PF_2 = 0.$$

Le système (1) admet des valeurs propres négatives $-\lambda_\nu$ et des fonctions propres correspondantes $y_\nu(M)$ telles que $\Delta y_\nu + (\lambda_\nu/h)Y_\nu = 0$.

Posant

$$f(t, M) = \sum_\nu a_\nu(t) y_\nu(M), \qquad \text{d'où} \qquad F(p, M) = \sum_\nu A_\nu(p) y_\nu(M)$$

la première équation de (5) devient

$$(6)\qquad \sum_\nu A_\nu(p) y_\nu(M)(p + \lambda_\nu) + g(M) = 0,$$

ce qui entraîne sur S_2 le développement de F

$$F_2 = -\sum_\nu \frac{g_\nu y_\nu}{p + \lambda_\nu}, \qquad \text{d'où} \qquad f_2(t) = -\sum_\nu g_\nu y_\nu e^{-\lambda_\nu t}$$

et enfin

$$(7)\qquad u_2(t) = \sum_\nu C_\nu(1 - e^{-\lambda_\nu t}),$$

en posant $C_\nu = g_\nu y_\nu$ calculé sur la surface S_2.

On trouve de même la forme de la dérive qui correspond à $\theta_3 = \Upsilon(t)$ en résolvant

$$(8)\qquad \Delta\theta - \frac{1}{h}\frac{\partial\theta}{\partial t} = 0, \qquad K\frac{d\theta_1}{dn_1} = 0, \qquad K\frac{d\theta_2}{dn_2} + P[\theta_2 - \Upsilon(t)].$$

Posons $e = \theta - \Upsilon(t)$ et transformons le système (8) en

$$(9)\qquad \Delta E - \frac{p}{h}E - \frac{1}{h} = 0, \qquad K\frac{dE_1}{dn_1} = 0, \qquad K\frac{dE_2}{dn_2} + PE_2 = 0.$$

---

(2) T. Vogel, *Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique* (*C. N. R. S.*, Marseille, 1951).

Un calcul analogue au précédent donne la dérive cherchée :

$$e = -\sum_{\nu} \alpha_{\nu} e^{-\lambda_{\nu} t} \qquad (10)$$

en posant $\alpha_{\nu} = U_{\nu} y_{\nu}$, où U_{ν} désigne le coefficient de y_{ν} dans le développement de $1 = \sum_{\nu} U_{\nu} y_{\nu}$ sur la surface S_2.

On voit ainsi que

$$\sum_{\nu} \alpha_{\nu} = 1.$$

Les deux formules (7) et (10) résument toute la théorie du microcalorimètre.

Nous expliquerons ultérieurement comment, par des essais très simples, on peut déterminer expérimentalement les valeurs numériques de C_{ν}, α_{ν}, λ_{ν} caractéristiques d'un calorimètre effectivement construit.

ULTRASONS. — *Mesure photoélectrique de faibles biréfringences acoustiques.* Note (*) de M. **Jacques Badoz**, présentée par M. Jean Cabannes.

De faibles différences de marche optiques, dues à la biréfringence acoustique, peuvent être mesurées à l'aide d'un dispositif photoélectrique. Le faisceau ultrasonore est modulé en basse fréquence. A la biréfringence ainsi produite correspond un courant photoélectrique qui subit une amplification très sélective. Il est possible de mesurer ainsi des différences de marche moyennes supérieures ou égales à $10^{-4}\,\lambda$ [1].

1. L'effet Lucas [2] peut être étudié à l'aide d'un dispositif décrit par Zvetkov [3] et qui comprend un polariseur, un prisme duplicateur de Wollaston et un analyseur. A un angle de rotation de l'analyseur de 0°,01 correspond une différence de marche optique moyenne, due à la biréfringence acoustique, de $0,5 . 10^{-4}\lambda$.

En pratique, ce montage ne permet pas aisément la mesure de différences de marche moyennes notablement inférieures à $10^{-3}\,\lambda$, par suite des imperfections du système optique, de la dépolarisation de la lumière par les bulles ou micelles en suspension dans le liquide.

2. Pour tenter de mesurer des différences de marche plus faibles, un dispositif photoélectrique a été étudié selon les principes suivants :

(*) Séance du 28 février 1955.

(1) Nous appellerons « différence de marche *moyenne* », la valeur moyenne, dans le temps, du module de la différence de marche optique instantanée, due à la biréfringence acoustique.

(2) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 827.

(3) V. Zvetkov, A. Mindlina et G. Makarov, *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, 21, 1946, p. 135.

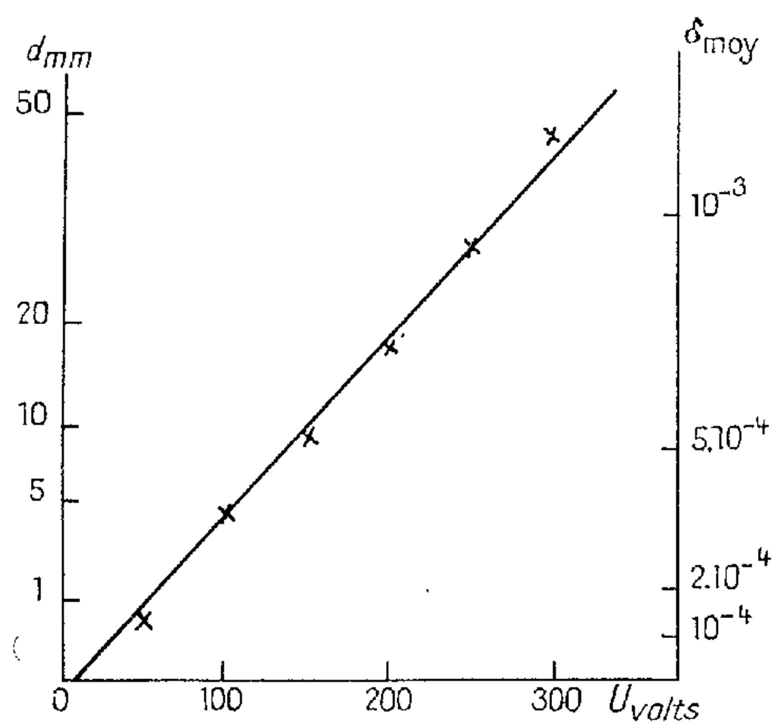
1° La cuve, remplie du liquide soumis aux ultrasons, est placée entre nicols croisés.

La lumière filtrée, issue de la source, est reçue par une cellule photoélectrique à multiplicateurs d'électrons (IP 28, RCA), après avoir traversé la cuve et le système optique.

En présence de biréfringence acoustique, la quantité de lumière que reçoit la cellule, augmente.

2° La tension de haute fréquence (3,5 MHz), appliquée au quartz générateur d'ultrasons, est modulée par une tension de basse fréquence (1300 Hz). La biréfringence est alors modulée; il en est de même du courant photoélectrique correspondant. Ce courant est injecté dans un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence de modulation. La sélectivité est assurée par contre-réaction à l'aide d'un pont en double T ([4]). L'amplificateur est suivi d'un pont de phase assurant une détection cohérente.

3° La modulation de la biréfringence permet de diminuer l'influence des phénomènes parasites (dépolarisation par bulles, etc.)



Ordonnées : On a porté, sur l'axe de gauche, les racines carrées des déviations galvanométriques, proportionnelles aux différences de marches moyennes. L'axe a été gradué directement en millimètres de déviation grâce à une échelle convenable. Sur l'axe de droite on a porté les différences de marches moyennes mesurées en valeur absolue à l'aide du montage de Zvetkov. *Abscisses :* On à porté les tensions électriques appliquées au quartz.

La sensibilité des mesures est limitée par les fluctuations du courant photoélectrique amplifié. On peut montrer ([5]), que dans les conditions où nous nous sommes placés, la valeur moyenne de ces fluctuations a pour expression (effet Schottky : $\overline{i_f^2} = k.I_0.\Delta f$ où I_0 est le courant photoélectrique en l'absence de phénomène et Δf, la bande passante du système de mesure.

([4]) QUEIROZ ORSINI, *Onde Électrique*, **29**, 1949, p. 408.

([5]) A. LALLEMAND, *J. Phys. Rad.*, **10**, 1949, p. 235.

Nous nous sommes efforcés de réduire ces deux facteurs :

— I_0, par le choix d'une cellule photoélectrique à faible courant d'obscurité et par le soin apporté au montage optique;

— Δf, grâce à la sélectivité de l'amplificateur et du pont de phase, ce qui assure une bande passante de quelques Hertz ([6]).

3. Nous avons étudié, dans le cas de l'huile de lin, la déviation galvanométrique en fonction de la puissance ultra sonore dissipée. Zvetkov et ses collaborateurs ([2]) ont montré expérimentalement, que pour cette substance, la différence de marche moyenne est proportionnelle à la racine carrée de la puissance ultra sonore mise en jeu, ainsi que l'avait prévu Lucas ([2]). Nous avons pu, grâce au montage décrit, vérifier à nouveau cette loi. (*fig.* 1).

D'autre part, à l'aide du dispositif visuel décrit par Zvetkov, nous avons mesuré, en valeur absolue, la différence de marche moyenne δ_{moy}, pour l'huile de lin dans les mêmes conditions et ainsi pu étalonner les déviations du galvanomètre en différences de marche moyennes (pour 500 V, $\delta_{moy} = 2.10^{-3}\lambda$).

Les fluctuations du spot du galvanomètre étant inférieures à 0,5 mm, on voit que les plus petites différences de marches moyennes, dues à la biréfringence acoustique, mesurables à l'aide de l'appareil actuel sont de l'ordre de $10^{-4}\lambda$.

MAGNÉTISME. — *Une sonde pour l'étude des champs magnétiques.*

Note (*) de M. **Raymond Birebent**, transmise par M. Charles Camichel.

Utilisant l'action d'un champ magnétique sur un courant, l'auteur a réalisé une sonde qui permet la mesure de l'intensité de champs magnétiques continus ou alternatifs, de quelques œrsteds à plusieurs milliers d'œrsteds.

La sonde, dont la figure montre la coupe, comporte une petite bobine B de 4 mm environ de diamètre extérieur, fixée à l'extrémité d'un axe tubulaire *t*. A l'intérieur de cet axe passent les fils torsadés d'amenée du courant reliés par deux ressorts hélicoïdaux à deux prises *a*. Cet axe, maintenu par deux bagues de caoutchouc *b* et *b'*, est solidaire d'un cristal piézoélectrique C travaillant à la torsion et dont l'autre extrémité est encastrée. Lorsque la bobine, convenablement orientée dans le champ magnétique, est parcourue par un courant sinusoïdal fourni par un oscillateur, elle impose au cristal une torsion dont le sens s'inverse à chaque alternance. La tension alternative fournie par le cristal est transmise à un amplificateur branché en *s*. On obtient à la sortie de ce dernier une tension qui

---

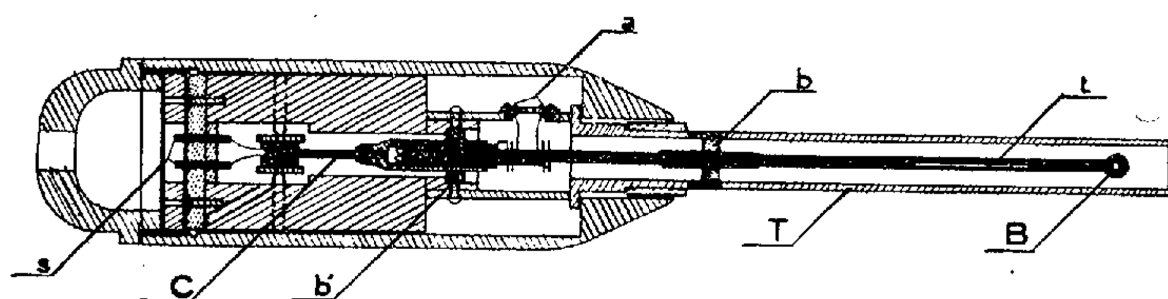
([6]) Montgommery, *Technics of Microwave Measurments.*

(*) Séance du 28 février 1955.

est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique et au courant qui parcourt la bobine B. A courant constant elle est uniquement fonction du champ et le voltmètre qui la mesure peut être gradué directement en œrsteds.

Pour obtenir la sensibilité maximum, la fréquence de l'oscillateur doit être égale à la fréquence propre de vibration de la sonde, que l'on peut d'ailleurs régler au moyen de deux masselottes portées par une tige perpendiculaire à l'axe. Cette fréquence est de 1000 Hz pour la sonde que nous avons construite.

Pour le transport la bobine B et l'axe qui la porte sont protégés par un tube T. La sonde est toute entière en matériaux non magnétiques.



COUPE DE LA SONDE

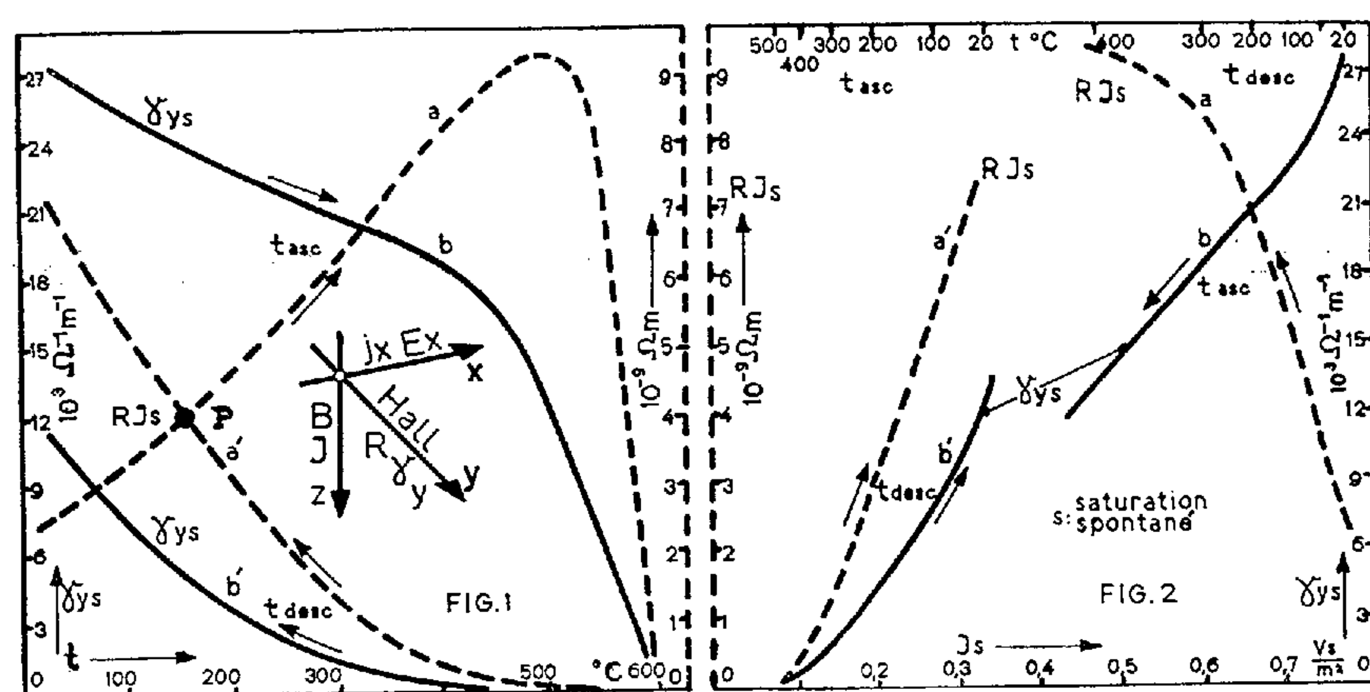
La possibilité de changer la sensibilité en modifiant l'intensité du courant dans la bobine et en montant un atténuateur à l'entrée de l'amplificateur, nous a permis de réaliser un œrstedmètre à grande étendue de mesure, fractionnée en huit calibres allant de 75 à 15 000 Oe, valeurs qui correspondent dans chaque cas à la déviation totale du voltmètre de sortie dont le cadran porte 150 divisions.

La sonde devant être orientée de manière que les lignes de force du champ soient à la fois parallèles au plan des spires de la bobine et perpendiculaire à son axe de rotation (orientation repérée par la déviation maximum du voltmètre) l'appareil permet de déterminer simultanément l'intensité du champ et la direction des lignes de force à l'endroit où se trouve l'extrémité de la sonde.

Dans le cas d'un champ magnétique alternatif à fréquence industrielle, les déviations du voltmètre sont encore proportionnelles à l'intensité du champ mais plus faibles qu'en continu. Aussi, suffit-il d'un commutateur qui modifie convenablement la résistance série du voltmètre pour que l'on puisse lire sur celui-ci soit l'intensité d'un champ continu, soit l'intensité efficace d'un champ alternatif.

MAGNÉTISME. — *Magnétogalvanisme spontané et aimantation dans des ferronickels irréversibles.* Note (*) de MM. **Albert-L. Perrier** et **Edgar Ascher**, transmise par M. Gabriel Foëx.

1. La théorie phénoménologique ([1]) des effets magnétogalvaniques et magnétothermoélectriques spontanés pose à l'expérience, en particulier le problème de leur dépendance de l'aimantation spontanée J_s (P. Weiss) d'une part, de la température de l'autre; mais il est impossible de faire varier J_s à t constante comme aussi de lui imposer une valeur fixe à température variable. Ce fait paraît opposer un obstacle insurmontable à une solution générale du problème quant aux milieux ferromagnétiques. Or il se trouve que les ferronickels irréversibles, nonobstant leurs propriétés si complexes, offrent une possibilité de tourner ledit obstacle. On sait en effet qu'on peut imposer à leur aimantation spontanée des valeurs fort différentes à toute température comprise dans l'intervalle d'irréversibilité : il suffit de faire parcourir des cycles thermiques appropriés.



2. Nous avons effectué des séries variées de mesures de *l'effet Hall* ainsi que de la résistivité sur des échantillons de teneurs voisines de 70 % Fe, 30 % Ni. On opérait de manière à obtenir aux mêmes températures des maxima (branches ascendantes) et des minima d'aimantation spontanée (branches descendantes). Les courbes a et a' des figures 1 et 2 ([2]) résument l'essentiel des résultats sur l'effet Hall dans la représentation $E_y = RB_x j_x$, forme locale de la loi classique : $E_{\text{Hall}} = RBI/\Delta z$.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) A.-L. Perrier, *Arch. Sc. phys. et nat.*, 5e série, 9, 1927, p. 347; *Helv. Phys. Acta*, 3, 1930, p. 317 et 400; *ibid.*, 6, 1933, p. 462 et 467.

([2]) Les coordonnées sont exprimées en unités du système Giorgi ($B_s = I_s$).

Une inspection, des diagrammes même sommaire, convainct qu'aucune loi simple ne s'en dégage, que l'on prenne la température comme variable indépendante, ou l'aimantation spontanée; on y observe en effet des variations dont les signes eux-mêmes changent; des paires de valeurs à la même température dont l'ordre se renverse (effets plus intenses pour les aimantations plus faibles aux mêmes températures, *voir* point P).

3. Or, ainsi que l'un de nous (P) l'a fait prévoir il y a bien des années déjà, une bonne part de cette complexité *n'est pas inhérente à la nature des phénomènes* : elle est introduite par le mode usité traditionnellement de les envisager et de les décrire.

Considérons comme effet transversal immédiat non plus la classique force électromotrice de Hall, mais la *composante de courant* normale au champ électrique longitudinal et au champ magnétique ou à l'aimantation (« autocourant » habituellement équilibré par la « fem » de Hall). Symboliquement, cela conduit à définir une « conductivité magnétogalvanique transversale » γ_y telle que $j_y = \gamma_y E_x$ et liée au paramètre classique R de Hall par la relation $\gamma_y = RB/\rho_x^2 = RB\gamma_x^2$, ρ_x et $\gamma_x =$ résistivité et conductivité au sens usuel.

Les courbes *b* et *b'* des figures 1 et 2 sont la transposition des précédentes dans cette nouvelle représentation. Il en ressort manifestement :

1° *L'effet Hall ainsi décrit croît systématiquement et avec l'intensité d'aimantation et avec l'abaissement de la température :* ce sont là non seulement des variations à sens uniques, mais suivant ceux que l'on est fondé théoriquement à attendre.

2° On ne relève aucun renversement de l'ordre des valeurs des paires de grandeurs.

3° Les courbes $\gamma_{ys} = f(J_{sp})$ (*b* et *b'* *fig.* 2) sont susceptibles des représentations formelles : $\gamma_{sp.\,desc.} - \gamma_{sp.\,asc.} = C(J_{s\,desc.} - J_{s.\,asc.})$ ou encore $\gamma_{sp} = A(t) + CJ_{sp}$.

On relèvera que les dépendances de l'aimantation et de la température y sont *disjointes*; de plus qu'elles s'appliquent numériquement à la fois aux deux branches du cycle thermique (à forte et à faible aimantation); en bref, *la loi n'est pas altérée par l'irréversibilité.* Le gain acquis ne pourrait guère être meilleur. M. J. P. Jan [3] a obtenu récemment une variation également régulière et simple de γ_y sur le fer et le nickel. Et il a été établi ailleurs que le mode de description introduit ici s'applique avec avantage aussi aux milieux non ferromagnétiques (P, *loc. cit.*).

4. La théorie évoquée a mis encore en lumière la nécessité pour la connaissance rationnelle de l'effet Hall et des autres connexes de mesures *simultanées de la résistivité*; la formule de passage de la description traditionnelle à l'autre ($\gamma_y = RB/\rho^2$) le montre immédiatement. Elle montre aussi, et il importe de le

---

[3] J. P. Jan, *Helv. Physica Acta*, 25, 1952, p. 672; J. P. Jan et H. M. Gijsman, *Physica*, 28, 1952, p. 339, aussi *Comm. from Kamerlingh Onnes Labor. Leiden* n° 288 *a*.

souligner, que la *conductivité* γ_r n'est en aucune manière l'inverse de la *résistivité* de Hall RB, qu'il suffise de remarquer que R et γ peuvent croître simultanément. Il est intéressant de confronter à ce propos les paramètres de Hall et la résistivité à ρ_x dans la série encore des ferronickels. L'une et l'autre courbe comportent un maximum accentué au voisinage de la teneur 34 % Ni, maximum encadré de part et d'autre par un abaissement continu atteignant la proportion de 5 à 1. Ce qui illustre remarquablement la règle découlant de la théorie que l'effet Hall, *dans son expression traditionnelle*, et *toutes autres choses demeurant égales*, est *d'autant plus intense que la résistivité est plus élevée*.

5. On trouvera dans un prochain fascicule (E. A.) de Helvetica Physica Acta la description des expériences ainsi que nombre d'autres résultats, notamment sur l'effet Hall postsaturation (effet champ, effet « ordinaire »).

OPTIQUE. — *Les propriétés optiques des lames minces métalliques inhomogènes et isotropes.* Note (*) de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Cabannes.

On constate expérimentalement que, pour un certain nombre de métaux, les lames métalliques très minces, obtenues par évaporation sous vide sur un support de verre, présentent des propriétés côté air qui sont incompatibles avec leurs propriétés côté verre, lorsqu'on suppose que ces lames sont homogènes et continues. Nous nous proposons d'étudier dans cette Note les propriétés optiques des lames métalliques inhomogènes, mais continues dont l'épaisseur d est faible par rapport à la longueur d'onde dans le vide λ de la lumière incidente (disons, pour fixer les idées, que $d/\lambda \leqq 0{,}03$, tout au moins dans la région visible du spectre). On peut imaginer que l'attaque superficielle de ces lames a pour conséquence une variation continue de leurs caractéristiques en fonction de la profondeur de la couche. La marche du calcul et les approximations faites suivent les indications que nous avons données dans un travail antérieur [1]. Nous supposerons que la constante diélectrique complexe ε de la lame est une fonction de la coordonnée Z. Soient n_0 et n_s les indices du premier milieu (en général, l'air) et du support de la lame, φ_0, et φ_s les angles d'incidence dans ces milieux, et posons $Y_0 = n_0 \cos\varphi_0$, $Y_s = n_s \cos\varphi_s$, $S = n_0 \sin\varphi_0 = n_s \sin\varphi_s$, $\eta = 2\pi d/\lambda$. La matrice caractéristique de la lame s'écrit, si l'on ne garde que les termes en η de degré inférieur au troisième, pour une vibration incidente perpendiculaire au plan d'incidence :

$$[M] = \begin{bmatrix} 1 + \left(\frac{S^2}{2} + \bar{\bar{\varepsilon}} - \bar{\varepsilon}\right)\eta^2 & j\eta \\ j(\bar{\varepsilon} - S^2)\eta & 1 + \left(\frac{S^2}{2} - \bar{\bar{\varepsilon}}\right)\eta^2 \end{bmatrix},$$

(*) Séance du 28 février 1955.

(1) *Ann. Phys.*, 5, 1950, p. 596.

et nous avons posé

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_1 - j\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{d}\int_0^d \varepsilon\, dz; \qquad \bar{\bar{\varepsilon}} = \bar{\bar{\varepsilon}}_1 - j\bar{\bar{\varepsilon}}_2 = \frac{1}{d^2}\int_0^d dz\left(\int_0^z \varepsilon\, dz\right).$$

La connaissance de [M] suffit pour écrire les expressions des facteurs de réflexion côté air ($R_\perp$) et côté support ($R'_\perp$) et du facteur de transmission ($T_\perp$), ainsi que des déphasages par réflexion côté air (δ_r) et côté support ($\delta_{r'}$) et du déphasage par transmission (δ_t).

Nous n'expliciterons pas ici leurs expressions, nous contentant seulement d'indiquer quelques conclusions qu'on en déduit (toujours dans le cas d'une vibration incidente perpendiculaire au plan d'incidence).

1° La relation de H. Wolter ([2]) généralisée pour l'incidence oblique reste valable, c'est-à-dire $Y_0(1 - R'_\perp - T_\perp) = Y_s(1 - R_\perp - T_\perp)$. Ceci montre que le fait que cette relation soit vérifiée ne suffit pas à prouver l'homogénéité d'une lame métallique très mince.

2° Si l'on se limite aux termes en η^2, les expressions des déphasages et des facteurs de réflexion et de transmission font intervenir quatre paramètres pour caractériser une lame métallique mince inhomogène : η, $\bar{\varepsilon}_1$, $\bar{\varepsilon}_2$ et $\bar{\bar{\varepsilon}}_1$. Une lame métallique homogène et isotrope n'est caractérisée que par trois paramètres : sa constante diélectrique $\varepsilon = (n - jk)^2$ et son épaisseur.

3° On a la relation

$$(1) \qquad \frac{R_\perp - R'_\perp}{T_\perp} = \left(\frac{1}{Y_0} - \frac{1}{Y_s}\right)\bar{\varepsilon}_2\eta.$$

Ceci montre que l'étude de la variation avec l'incidence des facteurs de réflexion et de transmission ne permet, dans notre approximation, de déterminer que deux des quatre paramètres caractérisant une lame métallique inhomogène et isotrope.

4° Pour déterminer tous les paramètres caractérisant la lame inhomogène, il faudra donc effectuer aussi des mesures de déphasages. Ce que l'on mesure généralement, ce sont les déphasages suivants : $\varepsilon_r = \delta_r + 2Y_0\eta$, $\varepsilon_{r'} = \delta_{r'}$ et $\varepsilon_t = \delta_t + Y_0\eta$. Si nous posons $\rho_\perp = (R_\perp)^{1/2}$, $\rho'_\perp = (R'_\perp)^{1/2}$, on a la relation

$$\frac{Y_s\rho_\perp \sin\varepsilon_r}{Y_0\rho'_\perp \sin\varepsilon_{r'}} = \frac{n_0^2 - \bar{\varepsilon}_1 - 2Y_s\bar{\varepsilon}_2\eta}{n_0^2 - \bar{\varepsilon}_1 + Y_0\bar{\varepsilon}_2\eta},$$

d'où l'on déduit $\bar{\varepsilon}_1$, car $\bar{\varepsilon}_2\eta$ se déduit de la relation (1). Ensuite, on déduit η à partir de la relation

$$\eta = \frac{2\rho_\perp \sin\varepsilon_r}{1 - R_\perp}\,\frac{Y_s + \bar{\varepsilon}_2\eta}{n_0^2 - \bar{\varepsilon}_1 - 2Y_s\bar{\varepsilon}_2\eta};$$

et, enfin on déduit $\bar{\bar{\varepsilon}}_1$ très simplement de $R_\perp$.

([2]) *Z. Physik*, 105, 1937, p. 269.

Une dernière relation, faisant intervenir ε_t, permet de vérifier si nos hypothèses sont à peu près vérifiées :

$$Y_0 + Y_s + \bar{\varepsilon}_2 \eta + (Y_s - Y_0)\left(\frac{n_0^2}{2} - \bar{\bar{\varepsilon}}_1\right)\eta^2 = 2\left(\frac{Y_0 Y_s}{T_\perp}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\varepsilon_t.$$

5° Si la lame métallique est homogène et isotrope, on aura $\bar{\varepsilon}_1 = 2\bar{\bar{\varepsilon}}_1 = n^2 - k^2$, $\bar{\varepsilon}_2 = 2nk$. On reconnaîtra qu'une lame est homogène en examinant si la relation $\bar{\varepsilon}_1 = 2\bar{\bar{\varepsilon}}_1$ est vérifiée.

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que la vibration incidente était perpendiculaire au plan d'incidence. Lorsque celle-ci est parallèle au plan d'incidence, les résultats deviennent très compliqués. En particulier, d'autres paramètres doivent être introduits en plus de ceux déjà indiqués, à savoir

$$\frac{d}{\bar{\varepsilon}} = \int_0^d \frac{dz}{\varepsilon}; \qquad \int_0^d \frac{dz}{\varepsilon}\left(\int_0^z \varepsilon\, dz\right).$$

Nous n'examinerons pas ici ce cas.

OPTIQUE. — *A propos d'une expérience de Nichols et Hull et de la photophorèse.* Note (*) de M. **Pierre Tauzin**, présentée par M. Eugène Darmois.

La répulsion produite par un faisceau lumineux intense sur des particules de carbone tombant dans un vide de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg ne peut pas être interprétée comme un effet de pression de radiation ; à côté de la gerbe repoussée, il en existe une autre qui ne subit aucune action ; ce sont là des phénomènes de photophorèse.

Certaines particules de carbone semblent faire exception à la règle d'après laquelle la photophorèse disparaît à basse pression ([1]); dans le vide des meilleurs groupes modernes, elles sont encore repoussées par un faisceau lumineux intense ([2]). Ces faits rappellent une expérience dans laquelle Nichols et Hull ([3]) avaient essayé de reproduire, au laboratoire, l'effet de répulsion des queues de comètes : des particules de vesse de loup carbonisées, tombant dans un sablier vide d'air étaient repoussées par un faisceau horizontal de rayons solaires. Bien que leur expérience ait été faite pour déceler un effet indépendant du gaz ambiant : la pression de radiation, Nichols et Hull soupçonnaient que ce gaz devait jouer un rôle important dans la répulsion observée.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) Dans les questions de photophorèse, les particules peuvent être de forme quelconque et leurs dimensions se répartissent autour du micron.

([2]) P. Tauzin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 77; Mlle Maitrot, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1951.

([3]) *Astrophys.*, **17**, 1903, p. 352.

Nous avons donc perfectionné l'expérience de Nichols et Hull de façon à éliminer les gaz adsorbés par le carbone. Les particules étaient dégazées à 450° sous vide poussé, pendant plusieurs heures, à l'aide d'un dispositif placé dans le tube en verre lui-même où se faisait ensuite l'expérience. Ce tube, grâce à un rodage mobile, pouvait être placé, soit horizontal pour le dégazage, soit vertical pour l'expérience proprement dite. Le dispositif de dégazage était une petite tonne en laiton ouverte aux deux bouts, renfermant les particules et liée à une tige horizontale fixée à un rotor en cage d'écureuil, mû lui-même par un électroaimant extérieur au tube; la résistance électrique de chauffage était enroulée autour du tube. Après dégazage, le tube était placé verticalement, et les particules se déversaient par une extrémité de la tonne dans une réserve conique percée en bas d'un petit trou. La tige liée à la tonne pénétrait dans cette réserve et, grâce au petit moteur, jouait le rôle d'agitateur pour faire tomber les particules par le trou dans le faisceau lumineux.

Sur des particules ainsi dégazées, éclairées par un arc entre charbons de 25 A, placé devant un objectif d'axe horizontal ($O = 6$ cm, $f = 10$ cm) et à la pression de 10^{-5} mm de Hg, on n'observe plus ni attraction ni répulsion. Si la pression augmente vers 10^{-4} mm [4], ou si l'on emploie une source plus intense telle que le soleil, apparaît bien la répulsion qu'ont observée Nichols et Hull; mais elle n'a lieu que sur les grosses particules. Les fines tombent verticalement en une gerbe non déviée; cette gerbe a échappé à Nichols et Hull, car pour faciliter la chute des particules de carbone, ils y mélangeaient des grains d'émeri qui, trop lourds pour être déviés par la lumière, tombaient verticalement avec les fines particules de carbone. La présence de cette gerbe de fines particules non déviées conduit à penser que la gerbe repoussée n'est pas due à la pression de radiation. En effet, par suite de la forte absorption du carbone, la pression de radiation sur les particules de ce corps peut être considérée comme un effet de surface et devrait produire une déviation plus forte pour les petites particules, dont le rapport surface/volume est plus élevé que pour les grosses. Or, ce n'est pas ce que l'on observe.

Les expériences précédentes établissent une différence entre le comportement des fines particules et celui des grosses; elles ont le caractère des expériences de photophorèse. Elles s'interprètent en admettant que les particules sont échauffées par le faisceau et que seules celles dont les dimensions sont supérieures à une certaine limite subissent les chocs moléculaires dans le gaz raréfié; les particules trop petites se faufilent entre les molécules sans subir de chocs. Si l'on fait pénétrer un peu d'air dans le tube de façon que la pression monte au-dessus de 10^{-4} mm, on voit

(4) On a vérifié que la vitesse de chute des particules est la même à 10^{-4} ou à 10^{-5} mm de Hg.

se confirmer le phénomène de photophorèse dont on observait en quelque sorte la limite à basse pression : la gerbe des fines particules qui, à basse pression, était indifférente à la lumière, est remplacée par une gerbe attirée, et la répulsion sur les grosses particules s'intensifie.

D'autre part, dans l'hypothèse où il s'agirait de pression de radiation, l'effet de répulsion devrait être plus intense sur des particules métalliques que sur des particules de carbone. C'est le contraire que l'on constate. Les effets d'attraction et de répulsion produits par des faisceaux intenses sur les particules métalliques même non dégazées disparaissent facilement dans le vide, tandis que dans les mêmes conditions on observe encore l'effet de répulsion pour des grosses particules de substances qui, comme le carbone, sont très absorbantes pour la lumière et retiennent facilement des gaz adsorbés. Toutes ces observations sont en accord avec une explication des phénomènes par l'effet radiométrique.

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre de vibration-rotation d'un système de deux molécules diatomiques en interaction électrostatique.* Note (*) de MM. **Louis Galatry** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Cabannes.

Un modèle théorique est proposé pour expliquer les phénomènes d'absorption observés dans les mélanges gaz polaire-gaz non polaire comprimés. Ce modèle fait intervenir directement les dipôles induits dans les molécules du gaz non polaire; il est susceptible d'expliquer, au moins partiellement, les bandes induites et les bandes de combinaison qui apparaissent dans les spectres infrarouges de ces mélanges.

Nous envisageons dans cette Note un modèle simple destiné à expliquer les phénomènes d'absorption intervenant dans les mélanges gaz polaire-gaz non polaire comprimés. Ce modèle est fondé sur une intervention *directe*, dans le processus d'absorption, de la polarisation induite dans les molécules du gaz non polaire par les moments des molécules polaires. Tant que les effets communautaires ne sont pas importants, c'est-à-dire pour des densités suffisamment basses du gaz polaire, ceci revient à étudier le système Σ composé par la molécule diatomique polaire 1, de moment $\overrightarrow{M_p}+\vec{m_1}x_1$ et par la molécule diatomique non polaire 2, distante de $\vec{\rho}_{12}$ de 1. Dans la suite, T_{ij} sera l'opérateur $-\nabla_i\nabla_j(1/\rho_{ij})$, $(i, j=1$ ou $2)$ et les tenseurs de polarisabilité seront développés suivant le paramètre x_i de vibration de la molécule

$$[\alpha_i]=[\alpha_i^0]+[\alpha_i']x_i \qquad (i=1 \text{ ou } 2).$$

Il est à noter que ces tenseurs sont pris dans des axes de référence liés à l'observateur; ils dépendent donc des paramètres d'orientation de chaque molécule.

(*) Séance du 21 février 1955.

Cela étant posé, le moment $\vec{M}_i$ induit par 1 dans 2 et le moment $\vec{M}_r$ « en retour » induit par $\vec{M}_i$ dans 1 s'écrivent

$$\vec{M}_i = ([\alpha_2^0] + [\alpha_2'] x_2)\, T_{21} \left(\vec{M}_p + \vec{m}_1 x_1\right),$$
$$\vec{M}_r = ([\alpha_1^0] + [\alpha_1'] x_1)\, T_{12} ([\alpha_2^0] + [\alpha_2'] x_2)\, T_{21} \left(\vec{M}_p + \vec{m}_1 x_1\right).$$

Considérons le passage du système Σ, de fonction d'onde Φ, de l'état Φ_I à l'état Φ_F. Il est légitime de supposer qu'au cours de la compression les niveaux de vibration de chaque molécule seront beaucoup moins rapidement perturbés que ceux de rotation. On peut donc écrire, dans une première approximation

$$\Phi = \psi_{v_1}(x_1)\, \psi_{v_2}(x_2)\, \varphi(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2),$$

où les Ψ_v sont les fonctions de vibration des molécules isolées. D'un résultat général connu ([1]), on déduit que la probabilité d'absorption dans notre cas dépend d'une manière simple du vecteur

$$(a) \qquad \vec{\mu}_{IF} = \langle \psi^{\star}_{v_1+\lambda} \psi^{\star}_{v_2+\nu} \varphi^{\star}_F \,|\, \vec{\mu} \,|\, \psi_{v_1} \psi_{v_2} \varphi_I \rangle,$$

où $\vec{\mu}$ est la somme des trois moments considérés ci-dessus, soit

$$(b) \quad \vec{\mu} = \begin{cases} 1. & \vec{M}_p + [\alpha_2^0] T_{21} \vec{M}_p + [\alpha_1^0] T_{12} [\alpha_2^0] T_{21} \vec{M}_p \\ & \quad + [\alpha_1'] T_{12} [\alpha_2'] T_{21} \vec{m}_1 x_1^2 x_2 + [\alpha_1'] T_{12} [\alpha_2^0] T_{21} \vec{m}_1 x_1^2 \\ 2. & \quad + \left(\vec{m}_1 + [\alpha_2^0] T_{21} \vec{m}_1 + [\alpha_1^0] T_{12} [\alpha_2^0] T_{21} \vec{m}_1 + [\alpha_1'] T_{12} [\alpha_2^0] T_{21} \vec{M}_p\right) x_1 \\ 3. & \quad + \left([\alpha_2'] T_{21} \vec{M}_p + [\alpha_1^0] T_{12} [\alpha_2'] T_{21} \vec{M}_p\right) x_2 \\ 4. & \quad + \left([\alpha_2'] T_{21} \vec{m}_1 + [\alpha_1^0] T_{12} [\alpha_2'] T_{21} \vec{m}_1 + [\alpha_1'] T_{12} [\alpha_2'] T_{21} \vec{M}_p\right) x_1 x_2. \end{cases}$$

Le fait intéressant est l'existence de termes en $1/\rho_{ij}^3$ (ceux qui ne contiennent qu'une fois l'opérateur T), permettant d'envisager (du moins pour les lignes 3 et 4) des perturbations à plus grande distance que les termes du moment « en retour » (contenant deux fois l'opérateur T). Les lignes 2, 3 et 4 paraissent alors justifier les effets suivants, déjà observés ou facilement observables avec les moyens actuels ([2]) :

$\lambda = 1$, $\nu = 0$: la ligne 2 intervient seule dans (a) et indique une *modification du spectre fondamental de la molécule polaire* ([3]).

$\lambda = 0$, $\nu = 1$: c'est la ligne 3 qui assure la non-nullité de (a); elle correspond à l'*apparition de la fréquence fondamentale de la molécule* 2, due à la polarité de

---

([1]) J. Van Kranendonk, *Thèse*, Amsterdam, 1952.

([2]) Dans la première ligne, on a groupé des termes de rotation pure (les trois premiers), plus des termes se rapportant à des effets très faibles.

([3]) R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, S. Robin, B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 641.

la molécule 1; remarquons que le mécanisme de cette apparition, lié à $\vec{M}_p$, est différent de celui des bandes induites par distorsion des nuages électroniques dans les gaz non polaires comprimés ([4]).

$\lambda = 1$, $\nu = 1$: C'est la ligne 4 qui contribue seule à (a); elle explique l'apparition de la *fréquence de combinaison* des fréquences fondamentales des molécules 1 et 2, qui a été récemment observée dans les mélanges $ClH + H_2$ ([5]). Une absorption analogue a aussi été observée dans les mélanges CO_2 + gaz non polaires ([6]); elle a été attribuée au moment quadrupolaire de la molécule CO_2 ([6]). Il est certain que, $\vec{M}_p$ étant nul pour CO_2, le moment quadrupolaire joue alors un rôle important et il semble qu'une formulation analogue à celle qui vient d'être donnée pourrait être élaborée avec un tel moment. Toutefois, pour une molécule polyatomique les premiers termes de la ligne 4 de (b) ne sont pas nuls, ce qui revient à attribuer une certaine part de responsabilité au seul moment fluctuant dans l'apparition des fréquences de combinaison. Ces fréquences devraient donc, en dehors de tout mécanisme de distorsion, apparaître même si la molécule 1 n'était pas polaire, à condition néanmoins qu'elle soit optiquement active.

SPECTROSCOPIE. — *Structure de rotation des bandes d'émission de la formaldéhyde.* Note de **Marc Fauris**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le spectre électronique de la formaldéhyde a été étudié par Henry et Schou (1928), Dieke et Kistiakowsky (1932) en absorption, par Herzberg et Franz (1932), et Gradstein (1933) en fluorescence, et par Schüler et Reinebeck (1950) dans la colonne positive. La structure de rotation a été étudiée par Dieke et Kistiakowsky en absorption et partiellement par Brand (1950) en fluorescence.

L'émission visible de la formaldéhyde comprend (entre 3 900 Å et 4 700 Å) 8 bandes qui se répartissent en 3 systèmes, numérotés O, I et II. A l'intérieur d'un même système, deux bandes successives sont distantes d'environ 1750 cm^{-1}, ce qui correspond à la vibration du groupement $>C=O$ pour un état non excité ([1]). Les différents systèmes sont donc caractérisés chacun par un niveau supérieur unique et une suite de niveaux inférieurs. La classification des niveaux de vibration a été donnée par Herzberg et Franz, et quelques constantes de rotation par Dieke, Kistiakowsky et Brand.

([4]) D. A. Chisholm et H. L. Welsh, *Canad. J. Phys.*, 32, 1954, p. 291.
([5]) R. Coulon, J. Robin, B. Vodar, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 956.
([6]) J. Fahrenfort et J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1631.

([1]) *Voir* par exemple, V. Henry, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 849.

J'ai repris l'étude de l'émission de la formaldéhyde en utilisant un tube à décharge, modèle Schüler, dans lequel un courant du gaz étudié est excité par haute fréquence. J'ai utilisé un spectrographe ouvert à $f/8$, à deux prismes de flint. La dispersion de cet appareil est d'environ 30 Å/mm vers 4 000 Å. Les clichés obtenus montrent une structure de rotation K assez nette du côté violet de chaque bande ; la branche opposée, située du côté rouge, est insuffisamment résolue et n'a pu être étudiée.

D'après les notations de Brand, l'énergie $F'(J, K)$ du niveau supérieur s'écrit :

$$F'(J, K) = \bar{\nu}_e + \frac{1}{2}(B' + C')(J + 1)J + \left\{A' - \frac{1}{2}(B' + C')\right\}K^2,$$

la molécule étant considérée comme étant presque du type « toupie symétrique ». L'énergie $F''(J, K)$ du niveau inférieur, où nous faisons intervenir le facteur de Coriolis ζ, s'écrit :

$$F''(J, K) = \frac{1}{2}(\bar{\nu}_5 + \bar{\nu}_6) + \zeta^2 A'' + \frac{1}{2}(B'' + C'')(J + 1)J + \{A'' - \frac{1}{2}(B'' + C'')\}K^2 - \left[\left\{\frac{1}{2}(\bar{\nu}_5 - \bar{\nu}_6)\right\}^2 + \{2KA''\zeta\}^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

où $\bar{\nu}_5 = 1280$ cm^{-1} et $\bar{\nu}_6 = 1167$ cm^{-1}. Ces équations montrent que les branches résolues, dégradées vers le violet, sont des branches $R(\Delta K = +1)$, ou plus exactement une succession de branches ${}^RQ(\Delta J = 0, \Delta K = +1)$. D'où l'expression des fréquences, pour les « raies » de rotation K :

$$\bar{\nu} = \bar{\nu} + (2K + 1)\left\{A' - \frac{1}{2}(B' + C')\right\} + K^2\left[\left\{A' - \frac{1}{2}(B' + C')\right\} - \left\{A'' - \frac{1}{2}(B'' + C'')\right\}\right] + \left[\left\{\frac{1}{2}(\bar{\nu}_5 - \bar{\nu}_6)\right\}^2 + \{2KA''\zeta\}^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

En fait, dans la répartition parabolique des « raies » K, le terme $p = [\{A' - (1/2)(B' + C')\} - \{A'' - (1/2)(B'' + C'')\}]$ est petit, en raison de la faible différence entre les moments d'inertie de la molécule aux niveaux de départ et d'arrivée. Le paramètre p oscille entre $-0,5$ et $+0,5$ cm^{-1}, et la résolution est ici insuffisante pour obtenir un meilleur accord entre les mesures et le calcul.

Dans le tableau I, figurent les nombres d'onde, mesurés et calculés, des « raies » de rotation K des bandes 3959 Å, 4 243 Å et 4567 Å. Dans le tableau II figurent de même les résultats concernant les bandes 4053 Å, 4360 Å et 4707 Å ainsi que la valeur approchée de $\{A' - (1/2)(B' + C')\}$. Enfin, dans le tableau III, figurent les résultats relatifs aux bandes 4 129 Å et 4447 Å, avec les valeurs des constantes déterminées par interpolation à partir de celles de Brand.

TABLEAU I. — *Système* O. $A' - \frac{1}{2}(B' + C') = 7,68\ cm^{-1}$.

K.	Bande 3 959 Å. $A'' - 1/2\,(B'' + C'') = 8,15\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,5$, $A'' = 9,35\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	Bande 4 242 Å. $A'' - 1/2\,(B'' + C'') = 8,11\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,35$, $A'' = 9,30\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	Bande 4 567 Å. $A'' - 1/2\,(B'' + C'') = 8,07\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,15$, $A'' = 9,25\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.
0	25 295	25 298	23 574	23 579	21 929	21 929
1	315	313	592	594	—	—
2	330	329	609	609	—	—
3	347	346	624	624	968	972
4	365	369	640	639	—	—
5	383	380	657	654	996	996
6	399	396	667	667	—	—
7	—	—	685	681	—	—
8						
9	—	—	—	—	22 039	22 041

TABLEAU II. — *Système* I. $A' - \frac{1}{2}(B' + C') = 8,80\ cm^{-1}$.

K.	Bande 4 053 Å. $A'' - 1/2\,(B'' + C'') = 8,19\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,72$, $A'' = 9,40\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	Bande 4 360 Å. $A'' - 1/2\,(B'' + C'') = 8,15\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,5$, $A'' = 9,35\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	Bande 4 707 Å. $A'' - 1/2\,(B'' + C'') = 8,11\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,3$, $A'' = 9,30\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.
0	24 718	24 715	22 992	22 992	21 288	21 288
1	736	735	010	011	312	306
2	758	758	032	033	326	327
3	786	786	057	057	349	349
4	813	817	081	084	370	373
5	850	850	108	113	402	399
6	879	885	138	144	—	—
7	919	922	—	—	—	—
8	—	—	—	—	486	488

TABLEAU III. — *Système* II. $A' - \frac{1}{2}(B' + C') = 7,68\ cm^{-1}$.

K.	Bande 4 129 Å. $A'' + 1/2\,(B'' + C'') = 8,13\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,45$, $A'' = 9,35\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	Bande 4 447 Å. $A'' + 1/2\,(B'' + C'') = 8,09\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,25$, $A'' = 9,30\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	K.	Bande 4 129 Å. $A'' + 1/2\,(B'' + C'') = 8,13\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,45$, $A'' = 9,35\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.	Bande 4 447 Å. $A'' + 1/2\,(B'' + C'') = 8,09\ cm^{-1}$, $\zeta = 0,25$, $A'' = 9,30\ cm^{-1}$. Obs.	Calc.
0	24 255	24 255	22 473	22 473	10	24 404	24 408	22 603	22 601
1	266	270	—	—	11	—	—	—	—
2	283	286	—	—	12	—	—	619	623
3	303	302	512	517	13	—	—	—	—
4	321	318	530	530	14	—	—	635	637
5	—	—	544	544	15	—	—	—	—
6	342	350	554	557	16	—	—	—	—
7	361	365	569	569	17	—	—	658	656
8	381	380	—	—	18	—	—	—	—
9	—	—	—	—	19	—	—	668	665

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du comportement diélectrique de la cyclohexanone solide.* Note (*) de Mme **Lydia Reinisch**, présentée par M. Jean Cabannes.

En 1940 White et Bishop ([1]) ont publié des données sur la constante diélectrique réelle ε' du $C_5H_{10}CO$. Les fréquences de leurs mesures s'échelonnaient entre 1 et 100 kc/s; leur produit avait un point de fusion de — 40° C et présentait, lorsqu'on le réchauffait, une transition s'étendant de — 62 à — 53° C.

Nous avons repris cette étude au cours d'un travail d'ensemble portant sur les transitions des dérivés du cyclohexane à l'état solide ([2]), ([3]), et nous l'avons étendue à un domaine de fréquences plus vaste, allant de 80 c/s à 400 kc/s. Nous avons d'ailleurs déterminé aussi bien la partie réelle que la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$.

D'autre part l'échantillon que M. le Professeur Timmermans a bien voulu mettre à notre disposition, avait, selon ses indications, un point de fusion de — 31,2°C et semblait donc être d'un degré de pureté supérieur à celui du produit, dont se sont servi White et Bishop. Cette hypothèse est confirmée par nos observations, qui, à plusieurs égards, diffèrent des résultats des auteurs américains.

Au cours d'augmentations lentes de la température, nous avons, en effet, constaté l'existence d'une transition extrêmement nette et très bien reproductible à — 48,3 ± 0,2°C, au lieu de la transformation diffuse de White et Bishop. Nous supposons que cet abaissement du point de transition et cet étalement du domaine des transformations s'explique par la présence d'impuretés.

L'aspect des diagrammes $\varepsilon' = f_1(t^0)$ et $\varepsilon'' = f_2(t^0)$ (*fig.* 1 et 2) montre que la transition est accompagnée d'un saut brusque pour ε' et qui atteint à 200 c/s environ 16 unités. Les pertes présentent également un maximum aigu à la température de transition. Toutes ces caractéristiques suggèrent que la transformation observée est du premier ordre.

Les graphiques révèlent en outre l'existence d'un domaine de dispersion avant et après la transition. Dans la phase à basse température la dispersion diélectrique D_1 est faible; elle n'apparaît pour les fréquences de nos mesures qu'à quelques degrés au-dessous de la transition; elle est alors entièrement terminée à 12 kc/s. Dans la phase à haute température la dispersion D_2 est importante et se trouve déplacée par rapport à D_1 vers des fréquences plus élevées.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 8.

([2]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 50.

([3]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 564.

Il semble que l'apparition de D_1 un peu au-dessous du point de transition soit comme une préparation à cette transformation, due peut-être à des fluctuations de structure, mais nous ne pouvons pas préciser cette hypothèse avant d'avoir achevé l'analyse exacte en fonction de la fréquence.

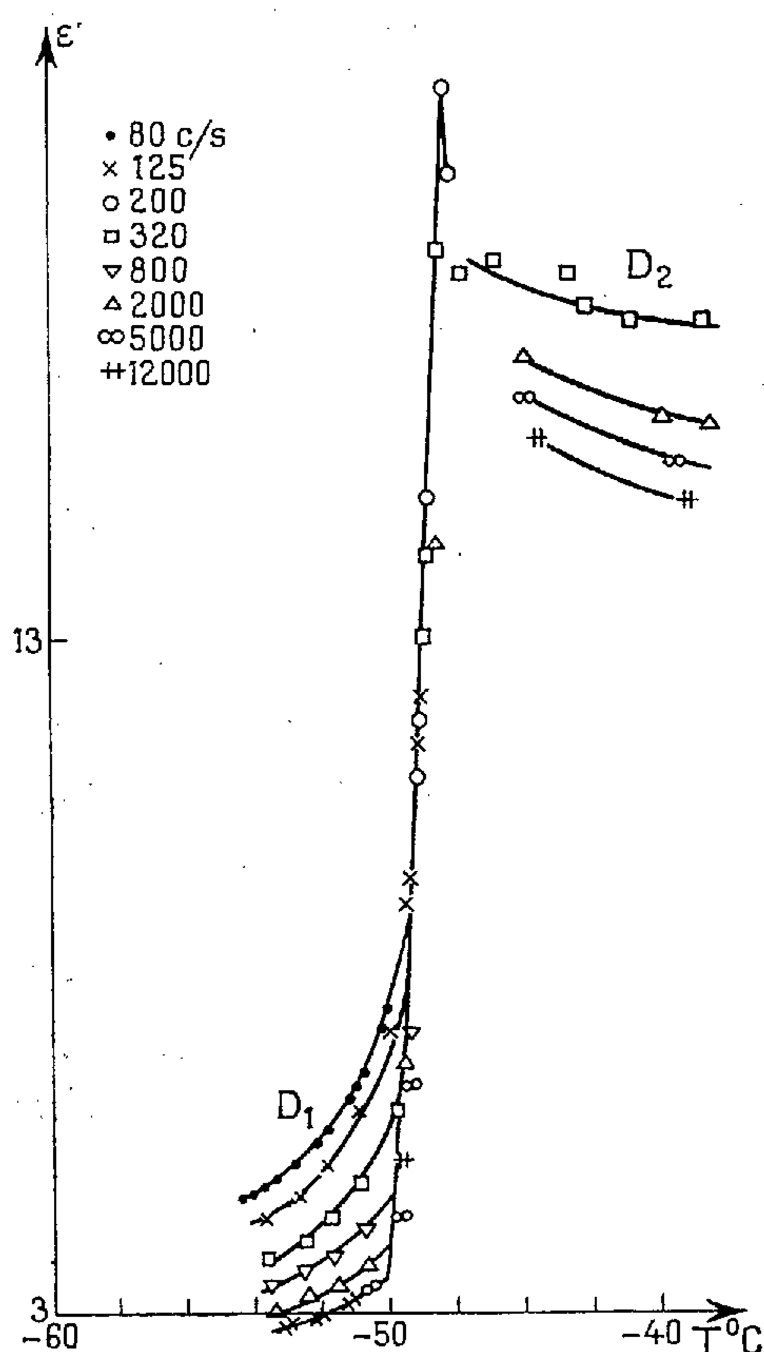


Fig. 1.

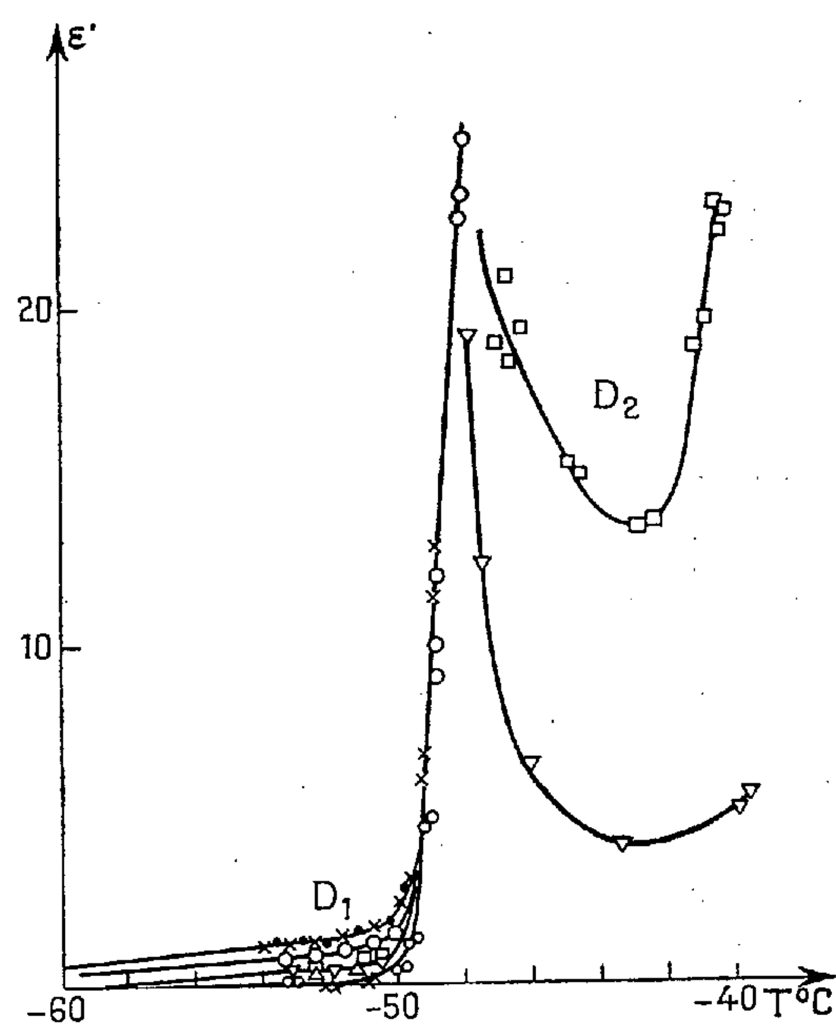


Fig. 2.

La fusion qui n'est pas visible sur le graphique de White et Bishop se manifeste sur nos diagrammes d'une part par un maximum aigu des pertes vers — 32°C et, d'autre part, par la disparition du domaine de dispersion aux fréquences de mesure. Il est probable que la dispersion du liquide est située à des fréquences beaucoup plus élevées.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les transitions présentées par les cristaux de sulfate de potassium.* Note de MM. **Maurice Bernard** et **Jean Jaffray**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les auteurs précisent les propriétés de la transformation polymorphique déjà signalée du sulfate de potassium vers 585°C. De plus, ils mettent en évidence, par analyse thermique et dilatométrie, trois nouvelles transformations à 300, 350 et 449°C.

I. De nombreux auteurs ont déjà signalé que les cristaux de sulfate de potassium anhydre présentent une transformation polymorphique, le réseau orthorhombique devenant hexagonal par élévation de température.

La température de cette transformation varie beaucoup suivant les auteurs : 600° (1), 587° (2), 610° (3) ou encore 569° (4), 585° (5), 588° (6).

Des mesures soignées de dilatométrie et d'analyse thermique différentielle nous ont permis de préciser cette température qui, sur l'échantillon étudié (SO_4K_2 pur pour analyse), peut être fixée à 586 ± 2° C quand on opère par échauffement.

Par refroidissement, la température de la transformation inverse ne diffère de la précédente que de 2 degrés au plus.

La variation brusque de volume a été déterminée par dilatométrie de bâtonnets obtenus par compression de microcristaux; $\Delta V/V$ est compris entre 20 et 24 ‰.

Les opérations d'analyse thermique et de dilatométrie exécutées depuis la température ordinaire nous ont conduits à mettre en évidence trois transitions nouvelles, beaucoup plus discrètes d'ailleurs que celle de 586° C.

II. L'analyse thermique différentielle a été faite avec le montage du bloc de laiton à un trou (7). On a pris soin d'éliminer l'eau qui pouvait avoir été adsorbée par le produit pulvérulent; on n'a d'ailleurs pas remarqué de variations systématiques importantes des phénomènes dues à l'élimination totale de l'eau.

Entre la température ordinaire et la transformation de 586° C, on a obtenu *trois* accidents thermiques parfaitement reproductibles, mais correspondant à des phénomènes beaucoup moins intenses que pour la transformation de 586° C.

Dans les conditions de nos expériences, les deux premières transitions se traduisent par des changements de pente, la troisième par un maximum relatif de la différence de température entre le sel et le four. Les températures de ces transitions sont : 300 ± 2° C, 350 ± 3° C, 449 ± 3° C lorsque l'on opère par échauffement. Les températures observées par refroidissement ne diffèrent pas sensiblement des précédentes.

Il n'est pas encore possible d'affirmer si les phénomènes thermiques dont on vient de parler correspondent à la mise en jeu d'une chaleur latente ou simplement à l'existence d'une anomalie de la chaleur spéci-

---

(1) MALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1882, p. 219.

(2) HUTTNER et TAMMANN, *Z. anorg. Chem.*, 43, 1905, p. 215.

(3) KURNAKOW, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 37, 1905, p. 230.

(4) HARE, *Phil. Mag.*, 48, 1923, p. 412.

(5) AMADORI, *Rend. Linc.*, 22, 1913, p. 453.

(6) EWALD et HERMANN, *Strukturbericht*, 377, 1926, p. 1913.

(7) JAFFRAY, *Journal des Recherches du* C. N. R. S., 3, 1947, p. 157.

fique; toutefois les deux premières transitions semblent posséder des caractères communs.

III. L'étude dilatométrique, exécutée au moyen du dilatomètre enregistreur Chèvenard a porté, soit sur des bâtonnets de sulfate de potassium en poudre agglomérée à froid par une pression de 12 t/cm², soit sur des bâtonnets obtenus par fusion du sel et refroidissement lent. On n'a pu encore réussir la dilatométrie directe de cristaux, qui se brisent souvent avant 300° C.

La courbe dilatométrique montre un accident peu marqué, mais indéniable, à 303 ± 4° C; il y a un accident très net à 350 ± 3° C suggérant qu'à cette température il y a une brusque augmentation de volume, mais beaucoup plus petite qu'à 586° C; enfin, il y a un accident net à 450 ± 4° C. La dilatométrie confirme donc les résultats de l'analyse thermique.

En résumé, nous avons trouvé trois nouvelles transitions des cristaux de sulfate de potassium à des températures très voisines de 300, 350, 449° C; des recherches sont en cours pour essayer de préciser leur nature et leur mécanisme.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul du coefficient d'activité de l'un des constituants d'un mélange binaire à partir du coefficient d'activité de l'autre.* Note (*) de M. **Antoine Potier**, présentée par M. Paul Pascal.

La quadrature classique : $\log \gamma_2 = -\int x_1/x_2,\ d \log \gamma_1$ est remplacée par une construction graphique rapide, effectuée sur le diagramme représentatif $\log \gamma = f(x)$, lui-même. On ne passe donc plus par l'intermédiaire de la courbe $x_1/x_2 = g(x)$, souvent difficile à interpoler et dont l'intégration est toujours délicate, lorsque x_1 tend vers 1.

Considérons le diagramme classique : $\log \gamma = f(x)$ où les logarithmes des coefficients d'activité γ_1 et γ_2 des constituants 1 et 2 sont portés en fonction de la concentration molaire x_1 en constituant 1. En thermodynamique des systèmes liquides binaires, ils obéissent à la relation de Gibbs-Duhem :

$$x_1 \frac{d \log \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \log \gamma_2}{dx_1} = 0. \qquad (1)$$

En général $\log \gamma_1$ évolue d'une valeur finie jusqu'à zéro et $\log \gamma_2$ de zéro à une valeur finie, lorsque x_1 varie de 0 à 1.

La méthode de calcul proposée repose sur la remarque suivante (voir *figures*) : soient A et *a* les points représentatifs de $\log \gamma_1$ et $\log \gamma_2$ qui correspondent à une valeur donnée de x_1, AT et *at* les tangentes aux courbes $\log \gamma_1$ et $\log \gamma_2$ en ces

(*) Séance du 28 février 1955.

points, B et b les reports des ordonnées de A et a respectivement sur les axes $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$. Il est bien évident que

$$BT = x_1 \frac{d \log \gamma_1}{dx_1} \quad \text{et que} \quad bt = - x_2 \frac{d \log \gamma_2}{dx_1}.$$

Si la relation (1) est satisfaite, $BT = bt$.

Soit τ le report de T sur l'axe $x_1 = 1$. La parallèle à at menée par τ coupe la verticale x_1 au point A. Cette construction permet ne reconnaître la compatibilité thermodynamique des fonctions complémentaires $\log \gamma_1$ et $\log \gamma_2$ lorsqu'elles sont connues.

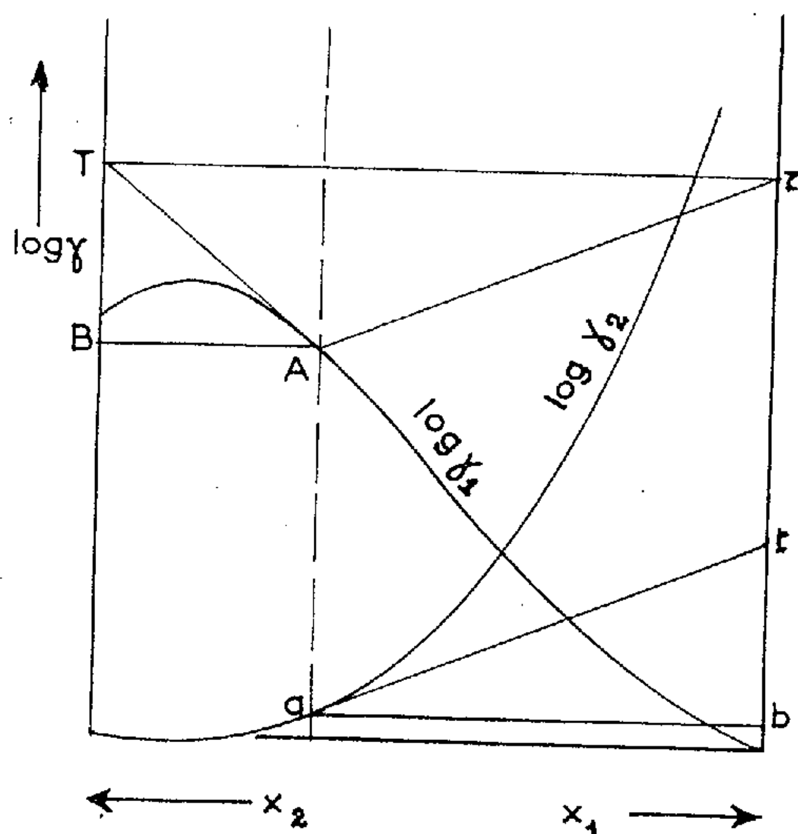


Fig. 1.

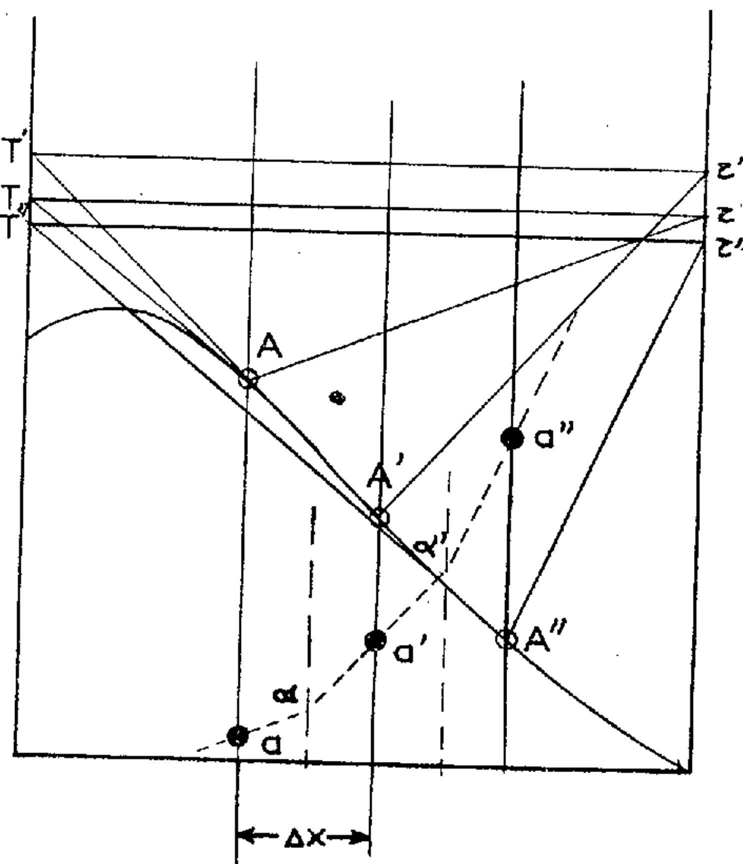


Fig. 2.

Aussi bien, partant de A, peut-on construire le triangle (ATτA) et par conséquent la tangente at (parallèle à A) à la courbe intégrale particulière qui passe par a.

Soit maintenant, A′ d'abscisse $x_1 + \Delta x_1$, il lui correspond un triangle T′τ′A′. Construisons la tangente en a jusqu'au point α d'abscisse $x_1 + \Delta x_1/2$, puis à partir de α la parallèle à A″. Elle coupe la verticale $x_1 + \Delta x_1$ en a', nouveau point de l'intégrale particulière qui passe par a. De proche en proche, on peut ainsi construire l'intégrale $aa'a''$, ... L'intégrale cherchée $\log \gamma_2$ est l'intégrale particulière qui passe par le point ($\log \gamma_2 = 0$; $x_1 = 0$). Elle est aussi facile à construire que n'importe quelle autre.

L'intégrale graphique $a\,a'\,a''$... est formée d'éléments successifs de paraboles à axe vertical. Cette construction est justifiée (à la seule condition qu'on choisisse des intervalles Δx convenables) puisque $\log \gamma_2$ est très généralement développable sous la forme : $\log \gamma_2 = a x_1^2 + b x_1^2 x_2 + \ldots$, expression qui se réduit à $\log \gamma_2 = a x_1^2$ pour les « solutions régulières » de Hildebrand.

Plutôt que de prendre des exemples expérimentaux, généralement assez peu précis, j'ai vérifié la valeur de la méthode sur des exemples synthétiques. J'ai calculé graphiquement $\log \gamma_2$ à partir de

$$\log \gamma_1 = x_2^2 (0,226 + 0,912\, x_1).$$

A l'échelle choisie (500 mm pour $x = 1$; 100 mm pour $\log = 0,100$), les points obtenus coïncident avec la courbe mathématiquement complémentaire de $\log \gamma_1$:

$$\log \gamma_2 = x_1^2 (0,682 + 0,912\, x_2).$$

Ces courbes sont les meilleures interpolations algébriques à deux paramètres (1) des mesures expérimentales faites sur le système Éthanol-Chloroforme (2).

Il est bien évident que cette construction s'applique à la résolution de toute équation différentielle du type :

$$x_1 \frac{dX_1}{dx_1} + x \frac{dX_2}{dx_1} = 0.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la déshydratation de l'hydrargillite par l'emploi simultané de la thermogravimétrie sous pression réduite et de l'analyse enthalpique différentielle.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud**, **Roland Goton** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note (1) Trambouze, Tran Huu The et nous avons montré l'intérêt que présente l'analyse enthalpique différentielle (2) pour l'étude des transformations thermiques de solides minéraux tels que les hydrates d'alumine. Quand la réaction est simple (cas de la bœhmite), cette méthode fournit sans ambiguïté sa variation d'enthalpie. Mais dès que la transformation est plus complexe (trihydrates d'alumine) les singularités de la courbe de puissance mise en jeu $\Delta W/\Delta t$ en fonction de la température T ou du temps t ne peuvent être interprétées qu'avec le concours d'autres techniques fournissant à chaque instant des indications quantitatives sur les effets chimiques et structuraux du traitement thermique. Pour progresser dans cette voie, nous avons associé la thermogravimétrie (3) qui nous fournit les pertes de poids p en

(1) *Centre de perfectionnement technique-Cours Conférence*, n° 2764, 1951.

(2) G. Scatchard et C. L. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1278.

(*) Séance du 28 février 1955.

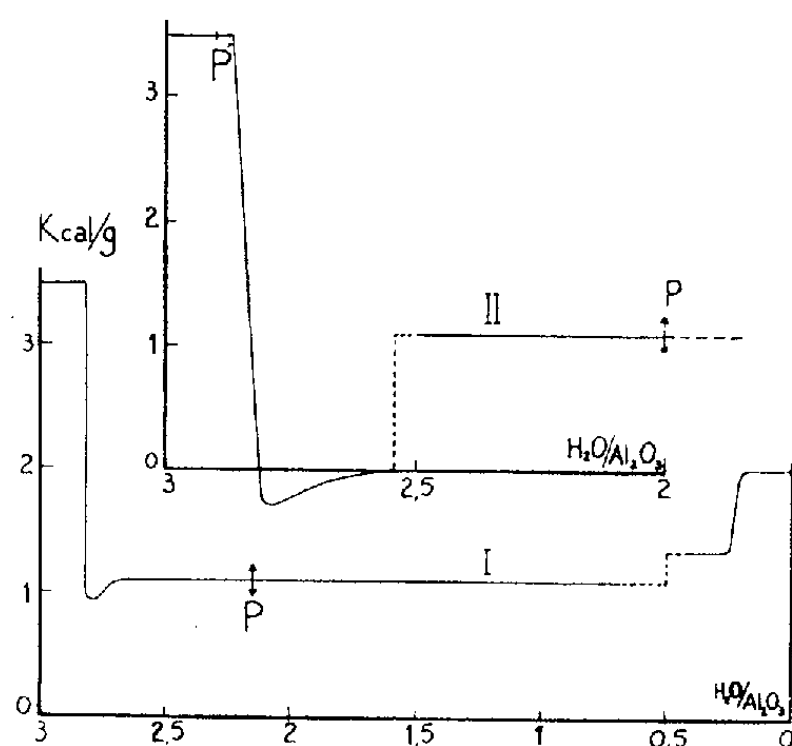
(1) C. Eyraud, R. Goton, Tran Huu The, Y. Trambouze et M. Prettre, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 862.

(2) C. Eyraud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1511.

(3) C. Eyraud et I. Eyraud, *Cat. Soc. Fr. Phys.*, 50e *Exposition*, 1953, p. 163.

fonction de T ou t, donc $\Delta p/\Delta t$, à l'analyse enthalpique différentielle. Les deux techniques permettent d'avoir $\Delta W/\Delta p$, qu'on peut appeler énergie spécifique E de la réaction. Il est clair que la courbe E-p est une horizontale tant que le mécanisme réactionnel reste le même, donc de thermicité constante, alors que tout changement de mécanisme entraîne une variation de E.

Deux expériences, l'une de thermogravimétrie l'autre d'analyse enthalpique réalisées dans les mêmes conditions, doivent théoriquement conduire à ce résultat. En réalité l'inhibition par le produit volatil libéré dans la décomposition, la granulation du solide, la forme de l'enceinte, la pression qui y règne, sont autant de paramètres perturbateurs qui s'opposent à la reproductibilité des résultats d'essais réalisés dans des appareillages différents. Nous avons tourné cette difficulté en plaçant le bloc d'analyse enthalpique différentielle ([4]) dans l'enceinte close d'une thermobalance électronique. Au-dessus et très près de ce bloc est suspendu au fléau de la balance une série de coupelles garnies d'anhydride phosphorique. Cette substance absorbe instantanément l'eau libérée par la dissociation quand la pression d'azote sec dans l'enceinte est assez faible (1 mm).



Sur la figure 1 sont reproduites deux courbes concernant la déshydratation de l'hydrargillite. L'énergie spécifique E(kcal/g H_2O) y est portée en fonction du nombre de moles d'eau restant fixés à un mole d'alumine. Les traits en pointillé traduisent l'imprécision résultant de vitesses de réaction trop faibles. La courbe I concerne une expérience poursuivie sans interruption jusqu'à décomposition totale. Pour éviter des projections de matière solide hors du bloc, qui s'observeraient vers le point P, il faut réduire à certains moments jusqu'à 0,5°/mn la vitesse de chauffage qui était initialement de 5°/mn et qui

([4]) C. EYRAUD, *Technica*, n° 177, 1954, p. 2.

est rétablie à cette valeur pour la fin de la réaction. Cette courbe révèle que la déshydratation procède en trois étapes au moins correspondant chacune à l'un des trois pics endothermiques de l'enregistrement en analyse enthalpique différentielle ([1]). Un premier départ de $0,2\,H_2O/Al_2O_3$ environ s'effectue en exigeant un apport d'énergie de 3,5 kcal/g H_2O, endothermicité très supérieure à celle de toutes les réactions connues de l'hydrargillite. Après une chute brutale la réaction acquiert une tonalité thermique normale et constante de 1,1 kcal/g jusqu'à ce que le solide ne titre plus que $0,5$ à $0,6\,H_2O/Al_2O_3$. La réaction devient alors très lente et il faut monter de 100° environ pour qu'elle devienne à nouveau assez rapide. Dans cette troisième étape l'eau restante s'élimine progressivement mais avec deux tonalités thermiques différentes, assez variables d'un essai à l'autre, l'une de 1,0 à 1,4 kcal/g, l'autre de 1,8 à 2,0 kcal/g H_2O. Cette dernière valeur est sensiblement celle de la dissociation de la boehmite cristallisée. Une interruption prolongée du chauffage entre la seconde et la troisième étape ne modifie pratiquement pas la fin de la déshydratation.

La première étape met en évidence un phénomène imprévu méritant une étude plus approfondie. Pour ce faire le chauffage a été interrompu dans un essai (courbe II) au moment où le début de la décomposition (point P′) avait ramené la composition du solide de 3,0 à $2,9\,H_2O/Al_2O_3$. La réaction se poursuit d'abord à tonalité thermique constante, puis décroissante, et enfin de manière très légèrement exothermique pour ne s'arrêter que longtemps après retour de l'échantillon à la température ordinaire quand le solide ne titre plus que $2,54\,H_2O/Al_2O_3$. Une reprise du chauffage entraîne le départ de la seconde étape vers 270°. La tonalité thermique de la réaction correspondant à la première étape, d'abord très endothermique, puis très faiblement exothermique, est $\Delta H^0_{298} = +40,3$ kcal/mole Al_2O_3. C'est à 4 % près celle de la réaction hydrargillite → boehmite ([1]). Mais la quantité de boehmite ainsi formée ne correspond qu'à la deuxième partie de la troisième étape de l'évolution ($0,23\,H_2O$).

Les expériences résumées dans la présente Note et la précédente démontrent que certains trihydrates d'alumine se décomposent en trois ou quatre étapes distinctes, dont l'ultime est la dissociation de boehmite formée au cours des étapes antérieures. Chacune des deux premières étapes s'achève par un phénomène de faible exothermicité qui ne peut être décelé qu'à certains régimes de température. Ces faits ne peuvent manquer de modifier toutes les hypothèses formulées jusqu'ici sur le mécanisme complexe de la décomposition des trihydrates d'alumine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction d'équilibre entre le calcium, le magnésium et leurs chlorures fondus.* Note (*) de Mlle **Hélène Ostertag**, présentée par M. Louis Hackspill.

La réaction équilibrée $Ca + MgCl_2 \rightleftharpoons Mg + CaCl_2$ a été étudiée à 860 et 1000° C. Les constantes K_p trouvées sont inférieures de 10^2 aux valeurs calculées. On a constaté que pour des phases métalliques contenant moins que 40 at. % de Ca, la solubilité du Ca dans la phase saline est constante. Une explication satisfaisante de ce phénomène n'a pu être trouvée.

Au cours d'un travail d'ensemble ayant pour objet l'étude des réactions entre sels et métaux alcalino-terreux fondus, nous avons examiné l'équilibre $Ca + MgCl_2 \rightleftharpoons Mg + CaCl_2$ à 860 et 1000° C.

Données thermodynamiques. — D'après les diagrammes thermiques connus le magnésium et le calcium sont complètement miscibles à l'état fondu; il en est de même de leurs chlorures. Le système est constitué de trois constituants répartis en deux phases liquides, il est bivariant. A une température donnée, la composition de la phase saline dépend uniquement de celle de la phase métallique.

Pour nous rendre compte de la position de cet équilibre, nous avons calculé l'énergie libre de la réaction. En nous servant des données thermiques les plus récentes, nous trouvons entre 1120 et 1376° K :

$$\Delta G = -47\,380 - 10,86\,T \log T + 39,83\,T,$$

ce qui donne

$$\log K_p = \frac{10,35}{T} + 2,373 \log T + 8,704$$

et

$$K_p = \frac{[Mg][CaCl_2]}{[Ca][MgCl_2]} = 6,4.10^6 \text{ à } 1000°C \quad \text{et} \quad 48.10^6 \text{ à } 860°C.$$

L'équilibre est complètement déplacé vers la droite. En partant d'un mélange équimoléculaire des corps réagissants, la phase métallique sera constituée par du Mg presque pur (99,96 % à 1000° C), la phase saline par du $CaCl_2$ de même pureté. Du Mg pur a déjà été obtenu par Hackspill en chauffant un mélange de $MgCl_2$ et de Ca sous vide [1].

Données pratiques. — Le seul matériau résistant à l'action des métaux alcalino-terreux fondus et se prêtant à la confection de récipients étanches est le fer. Nous avons donc travaillé en tubes d'acier scellés selon une méthode décrite par E. Rinck [2]. Mais des résultats reproductibles n'étaient

(*) Séance du 28 février 1955.

(1) *Thèse*, Université de Paris, 1907.

(2) *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 395.

obtenus qu'après une décarburation de l'acier par du calcium fondu, suivi d'un traitement par l'hydrogène à 1000° C en vue d'éliminer le soufre et le phosphore. Les sels purs étaient déshydratés par fusion en présence de NH_4Cl, le calcium purifié par sublimation dans le vide.

L'équilibre était réalisé en agitant les tubes pendant 1 h dans un four horizontal maintenu à température constante; la séparation des phases était obtenue par un repos en position verticale à la même température, enfin le système était trempé.

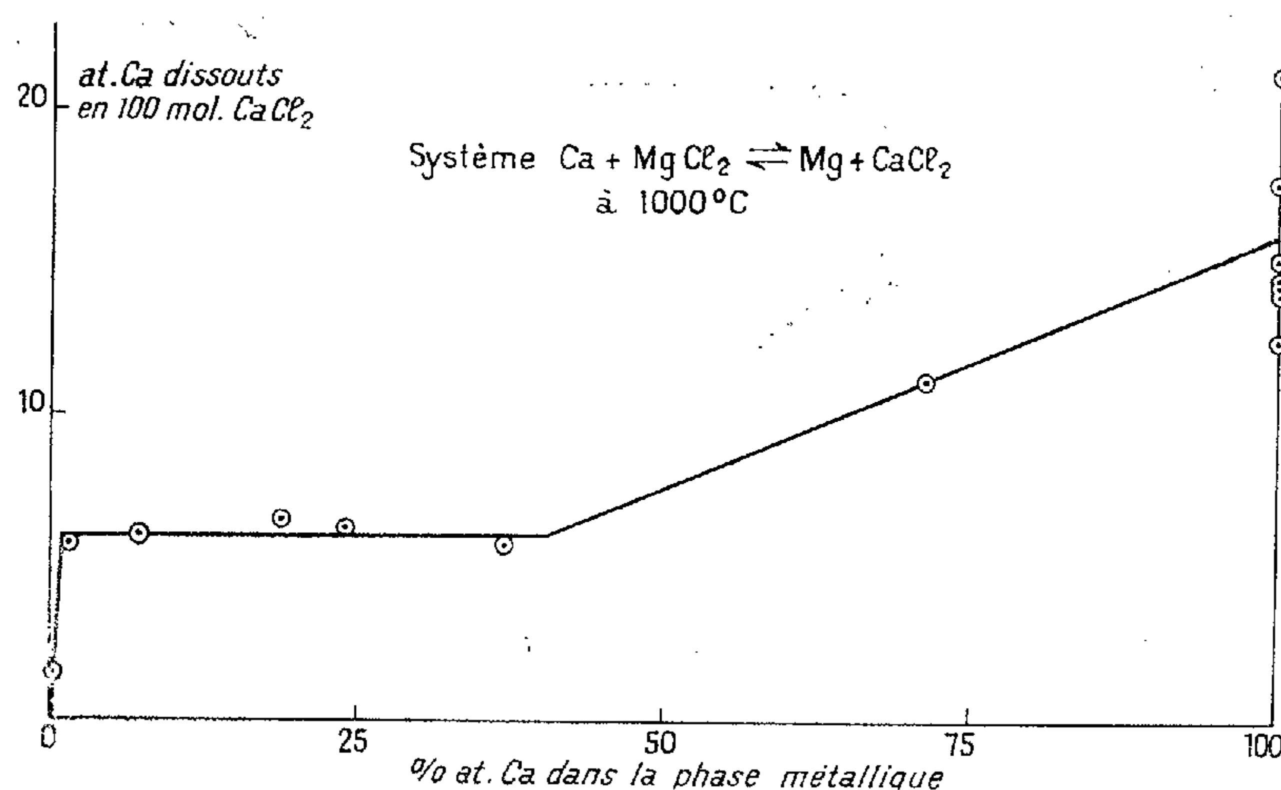
Analyse. — Les phases solidifiées se séparent facilement, il suffit de débarrasser les métaux des restes de sel attachés sous atmosphère d'argon. Les métaux inclus dans le sel ne peuvent pas toujours être éliminés, notamment dans le cas des équilibres à 860° C. En raison des concentrations minimes de l'un des constituants dans chaque phase, l'analyse est irréalisable par les méthodes classiques de séparation du Ca et du Mg. C'est pour cette raison que nous avons dû mettre au point de nouvelles méthodes de microdosages de traces de Ca dans Mg au cours de travaux antérieurs ([3]). Le dosage du Ca dans la phase métallique n'était pas possible à l'aide du tungstate malgré la sensibilité très accrue de la méthode. La détermination colorimétrique du Ca par la murexide a donné de bons résultats. Toutefois, dans les derniers essais, nous avons préféré doser par photométrie de flamme plus rapide. Le dosage du Mg dans les sels à l'aide du jaune titane a donné des résultats encore acceptables.

Résultats. — Nous avons étudié la réaction à 860 et 1000° C. En partant de Mg et de $CaCl_2$ en proportions variables, la phase métallique contient moins de 1/1000e de Ca, la phase saline moins de 1/1000e de $MgCl_2$. En ajoutant du $MgCl_2$ au mélange initial, la phase saline aura pratiquement la composition de ce mélange, mais le calcium devient indosable dans les métaux. Il en sera de même pour le $MgCl_2$ dans la phase saline, lorsque le mélange initial est constitué par du $CaCl_2$ du Mg et du Ca. Nous avons trouvé pour la constante K des valeurs de l'ordre de 2.10^2 à 1000° C et de 10^2 à 860° C inférieures de 10^5 aux valeurs calculées. En raison de l'imprécision des analyses, nous n'osons pas tirer de conclusion de ces écarts.

Mais des phénomènes secondaires très importants se superposent à l'équilibre proprement dit. Lorsque la phase métallique est constituée par du magnésium, celui-ci se dissout faiblement dans la phase saline; mais quand la phase métallique contient des quantités croissantes de calcium, le métal dissous dans les sels est le calcium et ceci dès que sa concentration dans l'alliage dépasse 1,5 %. De plus la solubilité du Ca dans $CaCl_2$ reste constante et égale à 6 Ca pour 100 $CaCl_2$ tant que la concen-

([3]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1108; **231**, 1850, p. 1304 et **232**, 1951, p. 619.

tration du calcium dans les métaux ne dépasse pas 40 % environ (*figure*). Nous avions tout d'abord pensé que cette solubilité constante était due à la formation de sous-chlorures, mais cette formation ne permet pas d'expliquer le palier. L'hypothèse qui semble être le mieux en accord avec la loi des phases est celle d'une démixtion partielle des alliages Ca-Mg à 1000°C.



Mais le diagramme des alliages Ca-Mg ne fait pas apparaître une miscibilité partielle à 1000° C. Il est vrai que l'analyse thermique n'a pas été faite à cette température, tous les points de fusion étant inférieurs à 850° C. Nous n'avons pu retrouver le palier de solubilité à 860° C, mais à cette température les métaux inclus dans les sels ne permettent pas des séparations suffisamment bonnes pour pouvoir tirer une conclusion.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Ségrégation des atomes étrangers dans les joints fondus de l'aluminium de haute pureté.* Note de M. **Frédéric Montariol**, présentée par M. Georges Chaudron.

Si l'on élève lentement la température d'un échantillon polycristallin d'aluminium pur, on observe que la fusion du métal commence à se produire aux joints de grains [1]. Nous avons vérifié que les aluminiums de haute pureté préparés par la méthode de la zone fondue présentaient encore ce phénomène [2].

Nous avons déjà montré par activation à la pile atomique ou par intro-

(1) G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1372.

(2) F. Montariol, R. Reich, P. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

duction d'une trace d'impureté radioactive que l'on peut observer après la fusion des joints un enrichissement de ceux-ci en impuretés ([3]). Il était intéressant de connaître le mécanisme qui permet l'augmentation de la teneur en impuretés dans le métal qui constitue les joints fondus.

Lorsqu'une plaquette d'aluminium partiellement fondue se refroidit, on peut supposer que la solidification se produit à partir des zones restées solides qui jouent le rôle de germes. Il peut donc se produire une ségrégation des impuretés pendant la solidification des joints fondus; au début il se dépose du métal pur et ensuite du métal plus riche en impuretés.

Dans nos expériences, une plaquette d'aluminium pur (99,99 %), de 1 mm d'épaisseur, est posée sur une sole horizontale en alumine frittée et l'ensemble est chauffé lentement dans un four à résistance qui présente un gradient de température. On arrête le chauffage lorsque la fusion commence à se produire et l'on effectue le refroidissement en dehors du four. C'est donc la surface du métal en contact avec la sole d'alumine qui se trouve maintenue à la température la plus élevée.

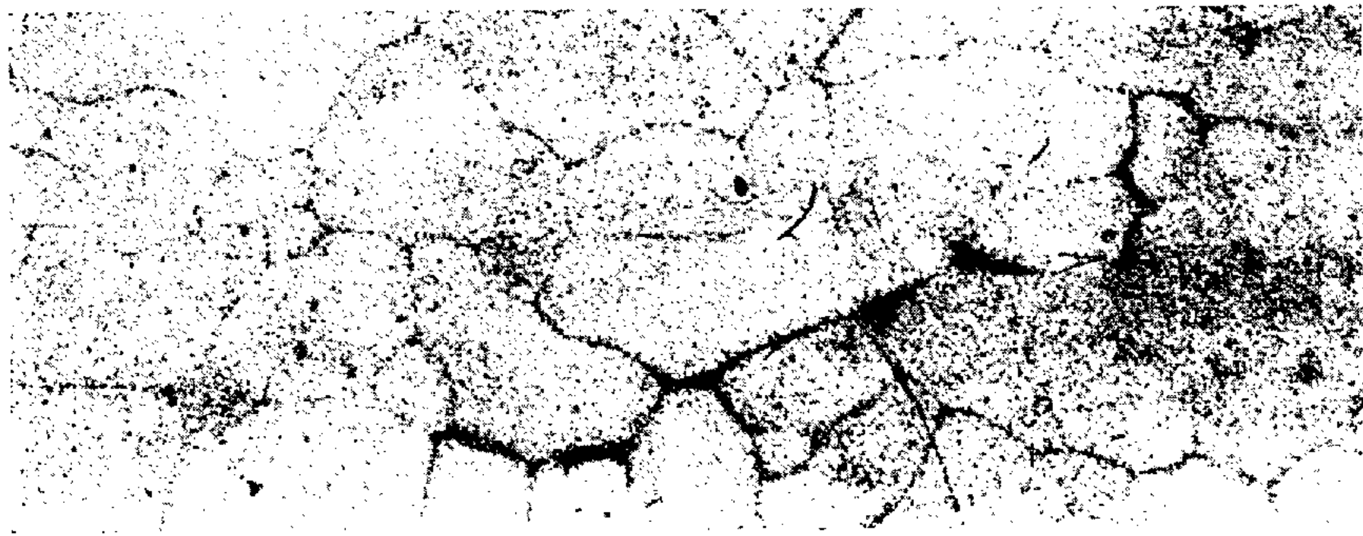


Fig. 1. — Al 99,99 %. Autoradiographie après irradiation à la pile atomique; surface de l'échantillon appliquée sur la sole réfractaire. G = 3,5.

Nous avons étudié la répartition des impuretés après ce traitement en irradiant l'aluminium dans un flux de neutrons thermiques. On effectue ensuite des autoradiographies sur différentes surfaces de l'échantillon obtenues en amincissant la plaquette par un polissage mécanique, puis par un polissage électrolytique. Après chaque autoradiographie on enlève une couche de métal correspondant à 1/10e de millimètre environ. Les images successives nous donnent donc la répartition des impuretés à différentes profondeurs.

Si le joint intergranulaire a été fondu sur une faible largeur, on observe qu'il s'est enrichi en impuretés au voisinage de l'une des faces de l'échan-

([3]) F. Montariol, P. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477; F. Montariol, P. Albert et G. Chaudron, *Revue Métallurgie*, 50, 1953, p. 768-774.

tillon, c'est-à-dire dans la portion qui s'est solidifiée la dernière (*fig.* 1), tandis que la portion solidifiée en premier lieu s'est appauvrie en impuretés, ce qui est mis en évidence par les liserés blancs qui entourent les cristaux (*fig.* 2).

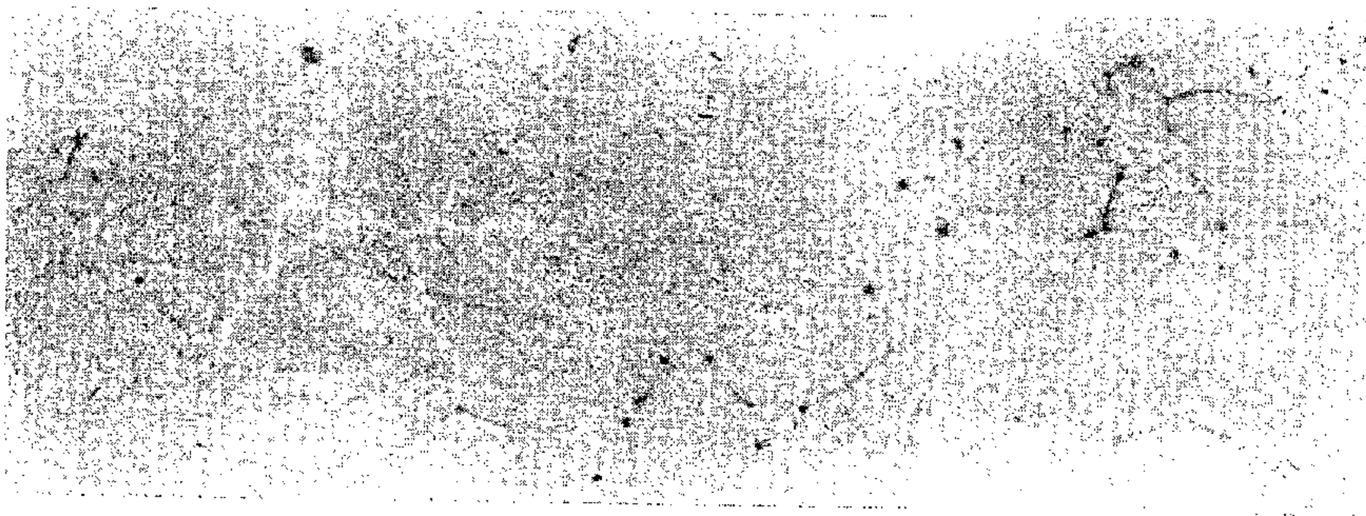


Fig. 2. — Même plage que figure 1. Autoradiographie après amincissement de l'échantillon. Examen à la profondeur de 40/100e de millimètre à partir de la face de l'échantillon touchant le réfractaire.

Dans le cas où le joint intergranulaire est relativement large, on observe une bordure appauvrie d'un côté ou parfois des deux côtés de la ligne riche en impuretés.

En résumé, la solidification des joints intergranulaires de l'aluminium de haute pureté s'accompagne d'une ségrégation des atomes étrangers dans les portions de ces joints qui se solidifient en dernier lieu.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par autoradiographie de la migration simultanée des joints de grains et des atomes dissous dans un alliage* Al-Cu *à* 0,4 % Cu *aux températures voisines du point de fusion de l'alliage.* Note de MM. **Maurice Robert**, **André Robillard** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la suite de B. Chalmers [1] constatant que les contours de grains de l'étain ont une température de fusion de peu inférieure à celle de la masse des cristaux, plusieurs auteurs [2], [3] ont signalé le même fait pour l'aluminium raffiné. Ceci peut être dû soit à la structure imparfaite du réseau de transition constituant les joints, soit à une concentration des impuretés dans les joints due à leur structure imparfaite. Une preuve directe du rassemblement des impuretés dans les joints fondus de l'aluminium raffiné

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A 175, 1940, p. 100.

(2) G. Chaudron, P. Lacombe et N. Yannaquis, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1372.

(3) C. Boulanger, *Rev. Métallurgie*, 51, 1954, p. 210.

à 99,99 % a été donnée par Montariol, Albert et Chaudron par la méthode autoradiographique ([4]).

Nous avons repris des expériences analogues sur un alliage Al-Cu à 0,4 % Cu laminé en tôles de 1,5 mm d'épaisseur puis homogénéisé 10 jours respectivement à 500 et 540°. L'alliage est alors constitué de cristaux d'une grosseur moyenne de 0,5 à 1 cm², occupant toute l'épaisseur de la tôle et dont les contours stabilisés par l'homogénéisation prolongée sont sensiblement perpendiculaires à la surface de la tôle.

Par chauffage de ces échantillons sur une sole réalisant un gradient de température très faible, on fond complètement une extrémité tandis que l'autre reste à l'état solide. A partir de l'instant où la fusion complète d'une extrémité est réalisée, la durée du chauffage n'excède pas une minute. L'alliage est alors refroidi très rapidement, aminci par polissages électrolytique et mécanique alternés jusqu'à 25 à 50 μ puis irradié par neutrons thermiques donnant une activité spécifique de 50 à 100 mC par gramme de cuivre. L'autoradiographie est réalisée par contact de cette mince pellicule de métal contre une émulsion Kodak « SAI » durant 1 à 3 h suivant l'épaisseur et l'activité de l'échantillon.

L'autoradiographie (*fig.* 1) montre d'une part une zone entièrement fondue A à structure dendritique classique, d'autre part une zone B où les contours de grains auraient seuls fondu. Dans cette zone, les joints apparaissent sous forme d'un liséré plus sombre que le corps des cristaux, ce qui correspondrait à un enrichissement en cuivre. Cependant on constate que ce liséré est bordé d'une zone blanche très appauvrie en cuivre dans la région opposée à la direction du gradient.

Cette dissymétrie de la concentration en cuivre de part et d'autre des joints suggère deux hypothèses. La première serait que la vitesse de diffusion du cuivre vers les joints aux températures proches de leur fusion serait beaucoup plus grande suivant la direction du gradient de température. La seconde serait que les joints subissent une *migration induite par le gradient de température*, déjà observée par M. Suzuki ([5]) pour l'aluminium raffiné, qui serait d'autant plus importante que l'alliage est à une température plus proche de celle de fusion.

Cette dernière hypothèse est confirmée par deux faits. L'examen micrographique (*fig.* 2) montre qu'il y a eu réellement une migration parallèlement à la direction du gradient d'autant plus importante que le joint est plus près de la zone fondue A et plus incliné vis-à-vis de la direction du gradient. Ainsi le joint CD *sensiblement parallèle au gradient* n'est marqué par aucun enrichissement en cuivre ni par une zone appauvrie,

([4]) F. Montariol, P. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477.

([5]) *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 1951, p. 522.

si ce n'est dans la région D qui s'éloigne progressivement de la direction du gradient. D'autre part, la superposition des images micrographique et autoradiographique montre que le liséré noir riche en cuivre coïncide

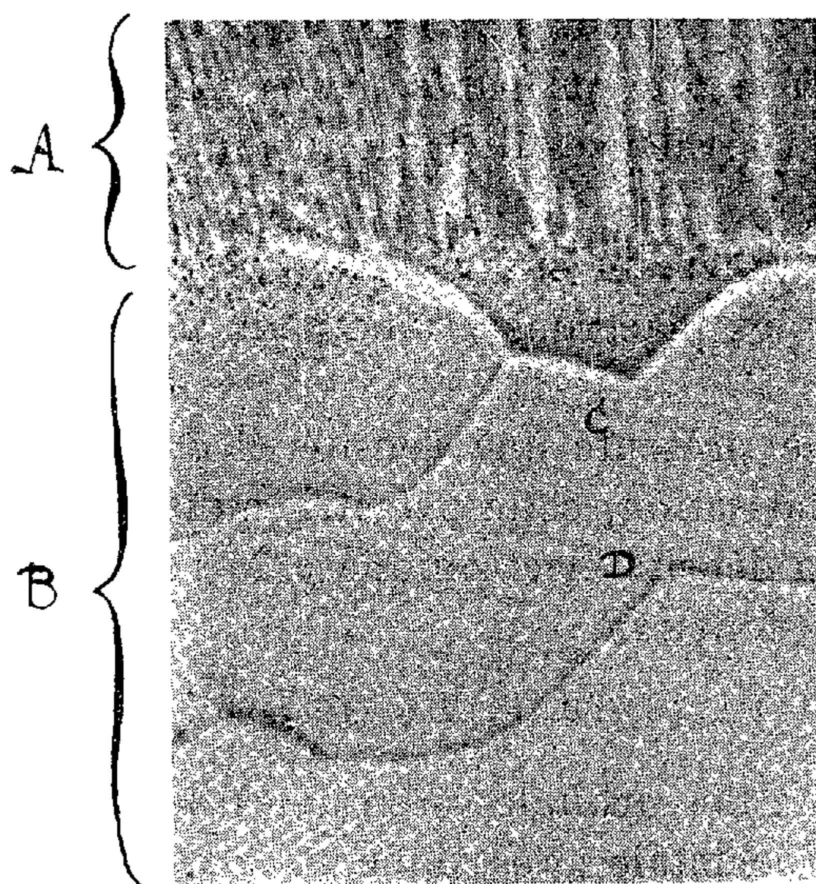


Fig. 1.

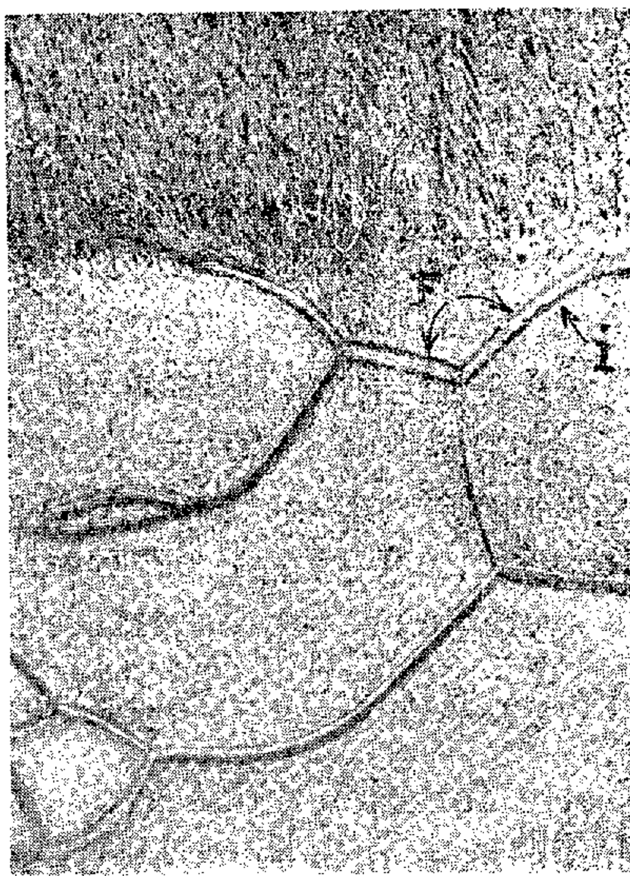


Fig. 2.

Fig. 1. — Autoradiographie d'un alliage Al-Cu à 0,4 %, chauffé sur une sole à gradient, A : zone entièrement fondue; B : zone à contours de grains enrichis en cuivre par migration des joints. G = 10.

Fig. 2. — Micrographie de la même plage montrant les positions initiales I et finales F des joints de grains. La distance entre ces deux positions est égale à celle du liséré blanc appauvri en cuivre de l'autoradiographie. G = 10.

avec la dernière position du joint et que la zone blanche appauvrie en cuivre a même largeur que l'intervalle entre positions initiale et finale des joints. Il y aurait donc entraînement des atomes du soluté par les joints au cours de leur migration vers la zone plus chaude de métal. Seule la méthode autoradiographique a permis d'observer ce nouveau fait en liaison avec la structure particulière des joints.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la théorie de la valence dirigée : polarisation d'un atome de carbone par un proton.* Note (*) de Mme **Monique Roux** et M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème des valences dirigées a été attaqué de différents points de vue. L. Pauling (1) a souligné l'intérêt de construire les orbitales de liaisons en

(*) Séance du 21 février 1955.

(1) *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca.

formant des combinaisons linéaires d'hybrides atomiques présentant la plus grande valeur absolue possible le long de la ligne des noyaux. R. S. Mulliken (²) a insisté sur le fait qu'on devrait plutôt chercher à ce que ces hybrides possèdent la plus grande intégrale de recouvrement possible. D'autres auteurs ont montré que les directions de valence étaient étroitement liées aux positions des électrons dans la configuration la plus probable. Nous allons présenter ici une étude montrant comment les valences dirigées se font jour au travers de la densité électronique.

Envisageons un atome de carbone initialement supposé dans l'état ^5S et approchons de celui-ci un proton que nous placerons à 1,09 Å du noyau de carbone (longueur de la liaison CH).

Avant polarisation l'atome de carbone présente une densité électronique douée de symétrie sphérique. Après polarisation, cette symétrie a disparu et nous allons évaluer ce qu'est devenue la densité électronique $\rho(M)$ dans un état où le système est représentable par la fonction

$$\Psi(1, 2, 3, 4, 5, 6) = \text{dét. } 1s_\alpha(1)\, 1s_\beta(2)\, \mathrm{T}e_{1\alpha}(3)\, \mathrm{T}e_{2\alpha}(4)\, \mathrm{T}e_{3\alpha}(5)\, \varphi_\alpha(6).$$

Dans cette fonction nous avons adopté des orbitales atomiques de Slater orthogonalisées et pris a_0 comme unité. L'orbitale $1s$ est donc

$$1s = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Zr} \qquad \text{avec} \quad Z = 5,7.$$

On note $\mathrm{T}e_i$ les quatre fonctions hybrides tétraédriques de Pauling formées sur (³)

$$2s = (r e^{-cr} - \mathrm{K} e^{-ar})\,\mathrm{N},$$

avec

$$c = 1,625, \qquad a = 5,7, \qquad \mathrm{K} = 1,544, \qquad \mathrm{N} = \sqrt{\frac{1}{0,063 \times 4\pi}}$$

et

$$2p_x = \left(\frac{Z'^5}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \sin\theta \cos\varphi\, e^{-\frac{Z'r}{2}}, \qquad 2p_y = \left(\frac{Z'^5}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \sin\theta \sin\varphi\, e^{-\frac{Z'r}{2}}$$

$$2p_z = \left(\frac{Z'^5}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \cos\theta\, e^{-\frac{Z'r}{2}} \qquad \text{avec} \quad Z' = 3,18.$$

L'orbitale φ caractérise la liaison CH. Nous avons adopté

$$\varphi = \mathrm{T}e_4 + 1s_{\mathrm{H}},$$

$\mathrm{T}e_4$ étant l'hybride dirigée vers le proton et $1s_{\mathrm{H}}$ la fonction hydrogénoïde associée à ce proton (avec $Z = 1$).

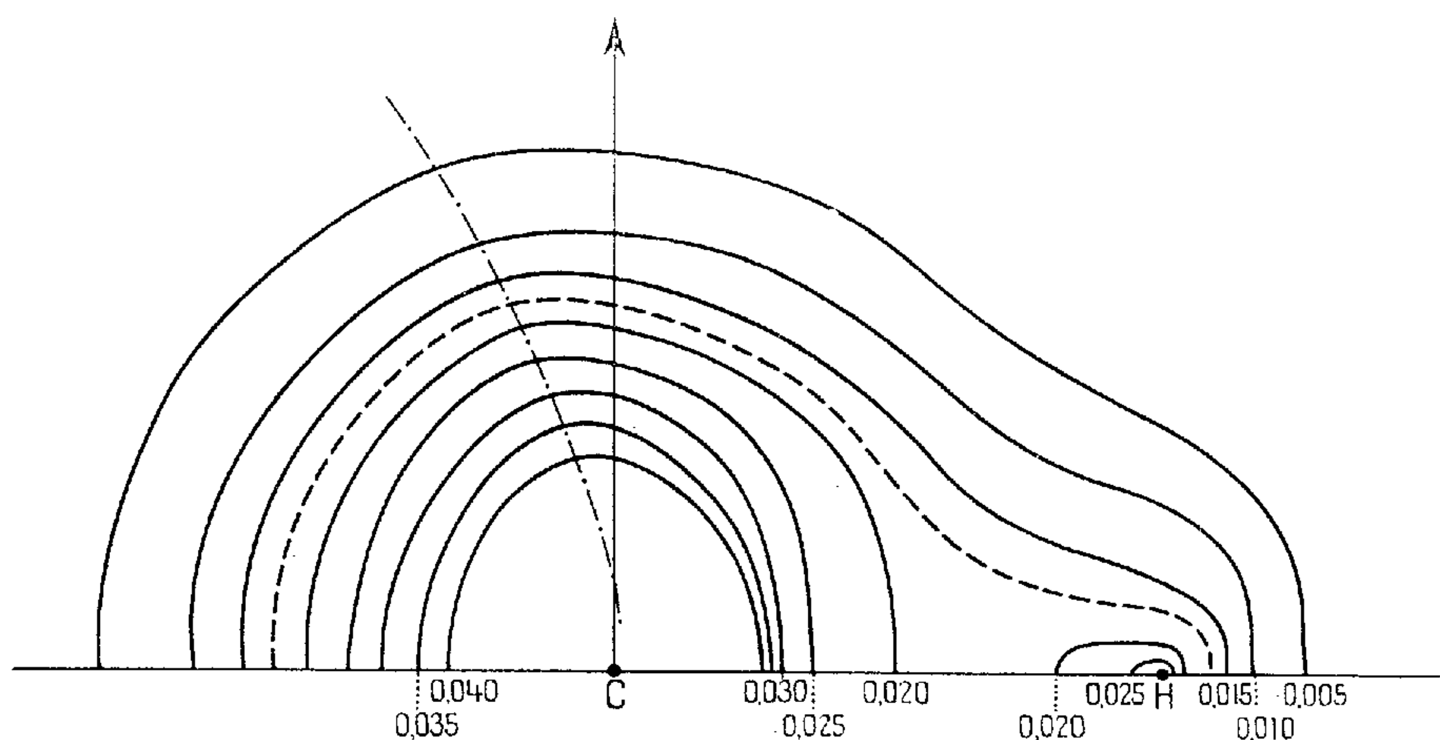
(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4493.

(³) *Voir* MOFFITT et COULSON, *Phil. Mag.*, 7, 38, 1947, p. 634.

En négligeant les petits défauts d'orthogonalité qui existent entre φ et Te_1, Te_2, Te_3, $1s$ on obtient aisément la valeur de la densité ρ en chaque point à l'aide de la formule

$$\rho = 2(1s)^2 + (Te_1)^2 + (Te_2)^2 + (Te_3)^2 + (\varphi)^2.$$

La figure 1 montre le résultat du calcul. Les courbes de cette figure sont les lieux géométriques des points où la densité électronique est la même. Elle est donnée en électron par a_0^3. La densité électronique possédant la symétrie axiale, il suffit de faire tourner la figure autour de la ligne CH pour obtenir une représentation complète du système.



Le point le plus intéressant est le suivant : si, en dehors de la région de liaison on trace sur la figure une portion de cercle de rayon R autour du noyau, on trouve le long de cette fraction de cercle un point P où la densité est maximum. *Le trait mixte de la figure réunit tous ces points de densité maximum relative.*

L'angle de la ligne des noyaux avec la ligne qui joint un tel point P au noyau de carbone dépend de R. Voisin de 90° pour $R = 0$, il tend vers 110° environ quand R s'élève. Il possède notamment à peu près cette valeur pour $R = 1,09$ Å. On comprend alors d'une autre manière que si l'on place un nouveau proton dans ce nuage électronique, il aura tendance à se placer dans cette zone de haute densité électronique formant ainsi avec le noyau de carbone une liaison à environ 110° de la liaison CH initiale. Ce point fait actuellement l'objet d'une étude plus précise.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Une méthode approchée de détermination d'orbitales.* Note de M. **Roland Lefebvre**, présentée par M. Louis de Broglie.

On indique comment l'interaction de configuration peut être utilisée pour calculer approximativement les orbitales qui minimisent l'énergie associée à une combinaison donnée de déterminants de Slater.

La recherche des meilleures orbitales a surtout été développée dans les cas où l'on considère qu'un seul déterminant de Slater peut représenter d'une manière satisfaisante un état donné d'un système d'électrons. Lorsqu'on cherche à améliorer la description en prenant pour fonction d'onde une combinaison linéaire de déterminants de Slater, ou lorsqu'une telle représentation est rendue nécessaire par la dégénérescence de spin, il est encore possible d'écrire les équations qui déterminent les meilleures orbitales, mais celles-ci diffèrent en général d'une orbitale à une autre, ce qui rend leur résolution plus délicate. On envisage ici une méthode approchée qui peut s'appliquer également au cas du déterminant unique ou à celui de la combinaison linéaire de déterminants.

Soit pour la représentation d'un état d'un système la fonction :

$$\Phi = \sum_k \lambda_k \Psi_k.$$

Les Ψ_k sont des déterminants construits sur des orbitales appartenant à une suite orthonormée. Les λ_k sont des coefficients donnés. Il s'agit de trouver les orbitales φ_i qui minimisent l'énergie associée à Φ.

Supposons connue une suite orthonormée d'orbitales, équivalente à la suite à laquelle appartiennent les φ_i, et qui soit telle, par hypothèse, que chaque φ_i soit approchée par une orbitale de cette suite, $\bar{\varphi}_i$. On peut écrire pour les φ_i des développements

$$\varphi_i = \bar{\varphi}_i + \sum_{k \neq i} c_{ki} \bar{\varphi}_k$$

normalisés au second ordre en c_{ki} près.

Développons Φ en fonction des déterminants construits sur les $\bar{\varphi}_i$. Nous avons

$$\bar{\Phi} = \Phi + \sum_l \mu_e \bar{\Psi}'_e + \text{termes d'ordres plus élevés},$$

avec

$$\bar{\Phi} = \sum_k \lambda_k \bar{\Psi}_k.$$

Chaque $\bar{\Psi}'_l$ correspond à un $\bar{\Psi}_k$ dans lequel une orbitale a été remplacée par une autre. On a des relations linéaires faciles à établir entre les μ_l et les c_{ki}, ce

qui permet de voir quelles orbitales apporteront une correction du premier ordre à chaque $\bar{\varphi}_i$. On peut alors imposer aux c_{ki} des conditions pour que les φ_i soient orthogonales au second ordre en c_{ki} près.

La minimisation de l'énergie peut se faire d'une façon approchée en négligeant ce qui est d'ordre supérieur; cela sera d'autant meilleur que les $\bar{\varphi}_i$ seront plus proches des φ_i cherchées. On se trouve ainsi ramené à un problème d'interaction de configuration.

Une fois faite la correspondance entre les μ_i et les c_{ki} il reste à orthogonaliser les orbitales et à les normaliser, opérations qui peuvent se faire en ne modifiant l'énergie qu'au second ordre.

A titre d'exemple, considérons le calcul des orbitales moléculaires du trans-butadiène, tel que l'ont fait Parr et Mulliken ([1]). Nous prenons pour orbitales de départ celles de Hückel :

	φ_1.	φ_2.
a. Hückel	$0,437\,\sigma_1 + 0,785\,\sigma_2$	$0,429\,\sigma_3 + 0,791\,\sigma_4$
b. 1re itération	$0,472\,\sigma_1 + 0,761\,\sigma_2$	$0,492\,\sigma_3 + 0,744\,\sigma_4$
c. Présent calcul	$0,494\,\sigma_1 + 0,744\,\sigma_2$	$0,524\,\sigma_3 + 0,718\,\sigma_4$
d. S. C. F.	$0,501\,\sigma_1 + 0,736\,\sigma_2$	$0,524\,\sigma_3 + 0,718\,\sigma_4$

Les orbitales *b* sont celles résultant d'une première itération des équations du champ self-consistent.

Dans le cas de l'état excité ${}^1\Psi_1^{2,3}$, après calcul des orbitales, on trouve une énergie améliorée de 1,3 eV, et qui ne diffère que par 0,2 eV de celle obtenue par superposition des six plus basses configurations de la classe B_u. Ce qui montre que cet état excité peut se représenter de façon satisfaisante par une seule configuration.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les flammes froides du pentane normal.* Note de MM. **Michel Lucquin** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Les mélanges $n\text{-}C_5H_{12} + 2\,O_2$ donnent lieu au phénomène des flammes froides multiples. On a délimité, en fonction de la pression et de la température, les régions où l'on peut avoir une, deux, trois, quatre ou cinq flammes froides successives. Quel que soit le nombre de celles-ci la première et la dernière sont toujours les plus intenses.

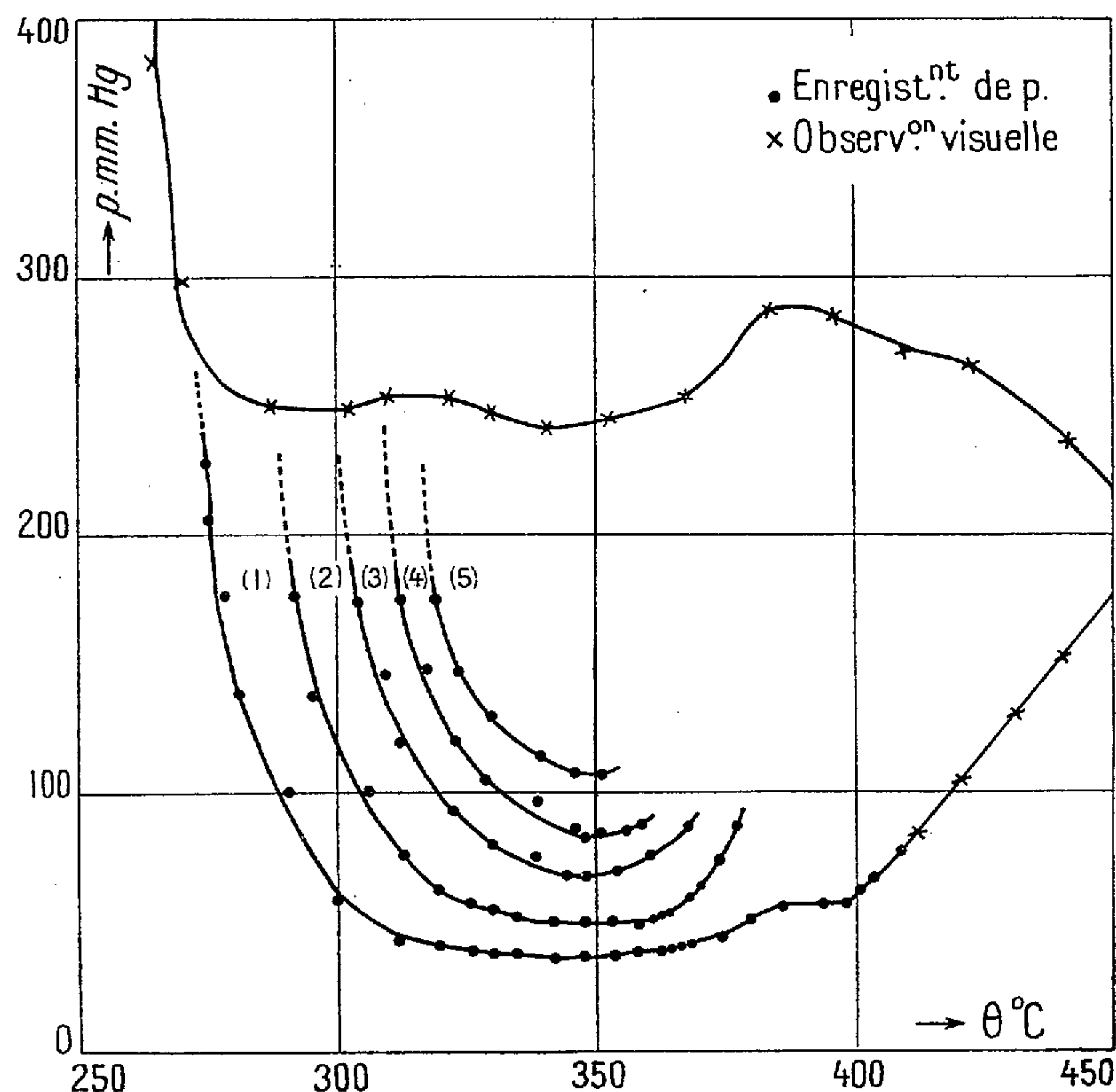
Au cours de nos recherches sur l'oxydation et la combustion des hydrocarbures, nous avons été conduits à étudier les domaines des flammes froides des mélanges de *n*-pentane et d'oxygène. Cette question a déjà fait l'objet d'expériences de la part de F. E. Malherbe et A. D. Walsh ([1]);

([1]) *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1338.

([1]) *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, p. 835.

mais ces auteurs n'ont déterminé que la limite globale du phénomène sans signaler ni délimiter les zones où il est possible d'observer plusieurs flammes froides. Nous avons donc déterminé le diagramme complet aux températures inférieures à 450° C et aux pressions inférieures à 400 mm de mercure pour le mélange $n\text{-}C_5H_{12} + 2\,O_2$, mélange pour lequel on obtient facilement les limites des flammes en deux stades.

Le récipient de réaction est un cylindre en verre pyrex de 10 cm de longueur et de 2,5 cm de diamètre intérieur. Les flammes sont détectées par enregistrement continu des variations de pression, à l'aide d'un manomètre à membrane en silice fondue du type décrit par E. Fréling et P. Dugleux [2], sans toutefois utiliser le dispositif de compensation non indispensable dans le cas présent. Il n'y a que pour les flammes en deux stades et pour les flammes froides au-dessus de 410° C pour lesquelles les déterminations ont été faites par observation visuelle.



Les résultats expérimentaux sont représentés par le diagramme ci-contre. La courbe supérieure correspond à la limite inférieure du domaine des flammes en deux stades, et la courbe inférieure à la limite inférieure du

---

([2]) *Rev. Institut franç. Pétrole*, 7, 1952, p. 103.

domaine des flammes froides. Cette dernière courbe présente la même allure que celle obtenue par Malherbe et Walsh, avec en particulier un « accident » au voisinage de 390-400° C. Au-dessus de cette courbe on peut obtenir, suivant les valeurs de la pression et de la température, une, deux, trois, quatre ou cinq flammes froides successives dans les régions numérotées 1, 2, 3, 4 et 5 sur le diagramme, le domaine de la $n^{\text{ième}}$ flamme étant entièrement compris à l'intérieur du domaine de la $(n-1)^{\text{ième}}$. Du côté des basses températures et aux pressions inférieures à 200 mm de mercure environ les limites des régions de ces flammes multiples sont parfaitement nettes et bien définies. Mais du côté des hautes températures et pour les pressions supérieures à 100 mm de mercure environ elles deviennent incertaines : à haute température parce que les flammes disparaissent dans la réaction lente superposée, à haute pression parce que les enregistrements deviennent irréguliers. Chacune des cinq flammes a une période d'induction qui tend vers une valeur finie à haute température. Pour chacune d'elles le maximum d'intensité a lieu lorsqu'on se trouve au voisinage de la courbe limite correspondante. Dans tous les domaines la première flamme est la plus importante; ensuite vient la dernière quel que soit le nombre total de flammes. Par exemple à 338° C et sous la pression de 139 mm de mercure, on a d'abord une première flamme froide très nette, à laquelle correspond une variation de pression relativement importante; elle est suivie de trois autres flammes peu distinctes; enfin la cinquième est très marquée. Cette observation semble infirmer l'hypothèse suivant laquelle la périodicité des flammes froides serait due à leur instabilité thermique.

Les recherches sont poursuivies actuellement par l'étude de l'influence de la concentration.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Applications variées du thiocarbohydrazide en chimie analytique.* Note de MM. **Clément Duval** et **Tran Ba Loc**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce réactif facilement abordable donne des réactions de coloration et de précipitation avec divers anions et divers cations. Il permet, en particulier, de séparer le molybdène du tungstène et de l'uranium, de doser le molybdène, d'effectuer des réactions sous le microscope et de caractériser les aldéhydes.

Le thiocarbohydrazide que nous représentons provisoirement par la formule $S{=}C(NH{-}NH_2)_2$, bien que son spectre infrarouge n'accuse pas de liaison double entre le soufre et le carbone, se prépare, avec un rendement de 80 % par la réaction de Stollé et Bowles [1], en condensant une

[1] *Ber.*, 41, 1908, p. 1099.

molécule de sulfure de carbone avec deux d'hydroxyde d'hydrazinium. C'est un solide incolore, se décomposant nettement avant fusion, à 94° quand on le chauffe linéairement dans la thermobalance à raison de 150°/h; on l'utilise soit en solution aqueuse à 0,5 %, soit dans le mélange eau-éthanol pris dans le rapport volumétrique 3/1.

1. *Essais à la touche.* — Ces essais ont été effectués sur plaquette ou en microtube de centrifugeuse; ils ne réussissent pas, en général, sur papier à touche. Les cations correspondants aux métaux suivants ne donnent aucune réaction apparente : alcalins, alcalino-terreux, béryllium, magnésium, or, étain-(II), tungstène, aluminium, chrome-(III), chrome-(II), niobium, tantale, scandium, yttrium, terres rares y compris le cérium-(III), gallium, indium, zirconium, hafnium, osmium, uranium-(IV). Steiger [2] avait toutefois constaté avant nous que le ruthénium fournit une coloration rouge, tandis que l'osmium ne donne pas de réaction visible.

Par contre, les cations issus des métaux suivants donnent des précipités diversement teintés (ou des colorations à grande dilution) : platine-(IV) (chamois), palladium-(II) (crème), molybdène (rose à marron), cérium-(IV) (blanc), thorium (blanc), nickel (brun-chocolat), cobalt (rose orangé), zinc (blanc), cadmium (blanc), cuivre-(II) (gris-vert foncé), plomb (jaune citron), bismuth (orangé), mercure-(I) et (II) (blanc), argent (jaune), thallium-(I) (jaunâtre), uranium-(VI) (rouge vif), vanadium-(IV) (jaune), sélénium-(IV) et (VI) (précipité de sélénium rouge), tellure-(IV) et (VI) (précipité de tellure noir), chrome-(VI) (gris-bleu). Nous avons réservé les réactions du germanium, du rhénium, de l'iridium et du rhodium ainsi que celles de quelques anions comme les bromates.

Tout comme l'hydroxy-8 quinoléine, le thiocarbohydrazide présente un caractère amphotère qui lui permet de réagir avec divers anions comme les hétérocomplexes du molybdène et du tungstène. C'est un réducteur assez puissant. Les précipités formés nous paraissent résulter d'une substitution sur l'un des groupements $-NH_2$; ils n'apparaissent généralement pas lorsque l'on substitue l'hydrogène de ces groupements, par exemple, par un groupement phényle; ainsi, le dérivé de formule $S{=}C(NH{-}NH{-}C_6H_5)_2$ ne donne aucune réaction avec le molybdène. Pour ces précipitations, nous avons déterminé les seuils de pH; le réactif se prête bien à la révélation des taches obtenues par chromatographie de partage sur papier; mélangé avec du kaolin et utilisé en colonne adsorbante, il permet aisément de répéter quelques expériences d'Erlenmeyer faites avec l'oxine.

2. *Essais en analyse organique fonctionnelle.* — Le thiocarbohydrazide est un réactif des aldéhydes en donnant des hydrazones vivement colo-

---

([2]) *Mikrochem.*, 16, 1934-1935, p. 195.

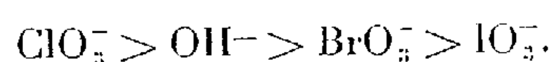
rées en jaune ou en rouge. Les points de fusion ne sont pas toujours nets, le produit se décomposant avant de fondre, mais les précipitations sont complètes; les précipités se lavent et filtrent très bien, de sorte que nous les proposons pour l'analyse gravimétrique des aldéhydes; à cet égard, nous avons enregistré et interprété les courbes de thermolyse des hydrazones obtenues avec le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le *p*-chlorobenzaldéhyde, le *p*-hydroxybenzaldéhyde, le salicylaldéhyde et le furfural. Les résultats détaillés sont donnés dans un autre recueil.

3. *Étude spéciale de la réaction avec le molybdène.* — A pH 2,0 il se forme un précipité marron avec les dérivés du molybdène hexavalent (paramolybdate d'ammonium) alors que les tungstates ne fournissent, pour aucune valeur du pH, de réaction colorée ou de précipitation. La limite de dilution conduit à pD 4,6; elle n'est pas diminuée par la présence du tungstène. Le précipité marron formé se dissout très bien dans un mélange d'acétone et de *n*-butanol (rapport volumétrique 1/2); ce fait permet d'extraire, *en une seule fois*, le molybdène mélangé au tungstène. On sait aussi que le molybdène gêne considérablement le dosage colorimétrique de l'uranium par la méthode au thiocyanate. Or, à pH 2,0 le précipité rouge signalé plus haut comme devant se former entre le thiocarbohydrazide et l'uranium-(VI) n'apparaît pas; la séparation molybdène-uranium est excellente à ce pH, soit par filtration ou centrifugation du précipité de molybdène s'il est suffisamment abondant, soit par extraction sélective dans la microampoule à décantation. La solution brune obtenue dans le mélange acétone-*n*-butanol est stable pendant plusieurs jours; elle suit la loi de Beer tout au moins pour la longueur d'onde 400 mμ où nous conseillons de faire la mesure et pour une teneur en molybdène supérieure à 15 μg/ml. Les courbes de thermolyse enregistrées avec les divers produits de substitution du thiocarbohydrazide par les métaux présentent sensiblement la même forme : décroissance continuelle pendant que les liquides de lavage disparaissent et que la matière organique se détruit (sans aucun palier horizontal transitoire); on est donc conduit à peser l'oxyde résiduel. Dans le cas du molybdène, précipité à pH 2,0 à froid, avec un réactif aqueux à 1 % ajusté au même pH, le mûrissement est instantané; la filtration peut s'effectuer sur creuset de verre garni de soie de verre (suivant la méthode de l'un de nous); après lavage du dépôt avec l'eau chlorhydrique à 1 %, on porte ce creuset à 500°, et, après l'inscription du palier de poids constant, on effectue la pesée sous forme d'anhydride MoO_3. Pour des poids de molybdène compris entre 70 et 80 mg, en présence ou non de tungstène et d'uranium, l'écart reste compris entre — 1,3 et + 0,2 %.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la séparation des halogénates alcalins.*
Note (*) de Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Mise au point de la séparation quantitative des chlorate, bromate, iodate par échange ionique. Éluant pour IO_3^- et BrO_3^- : potasse 0,2 N; éluant pour ClO_3^- : sulfate de potassium 0,1 N.

L'étude des équilibres d'échange entre chlorate, bromate et iodate de potassium et une résine échangeuse d'anions, fortement basique a montré [1] l'ordre de fixation suivant :



$$ClO_3^- > OH^- > BrO_3^- > IO_3^-.$$

Partant de ces résultats nous avons mis au point la séparation des trois anions halogénés en nous servant d'une colonne de cette résine échangeuse d'anions.

La colonne utilisée est constituée par un tube de verre pyrex de 1 cm de diamètre intérieur rempli de 15 g de résine échangeuse d'anions (grosseur 20-27) occupant une hauteur de 37 cm et supportée par un petit tampon de laine de verre. Cette résine est un dérivé polystyrène-divinylbenzène formant un sel d'ammonium quaternaire $(R, R', R'', R''', N)^+A^-$. Ce sel est fortement dissocié, le gros cation organique reste fixe tandis que l'anion relativement petit et mobile peut s'échanger.

Afin d'éliminer le gaz carbonique que la résine en état « OH », conservée à l'air fixe facilement, nous avons régénéré la colonne juste avant son utilisation, par une solution de soude à 10%

Nous avons alors fixé les anions sur la résine en faisant passer 200 cm³ d'une solution contenant un mélange d'iodate, de bromate et de chlorate de potassium au titre de 6 méquiv (milliéquivalents) d'iodate, 10 méquiv de bromate et de 6 méquiv de chlorate par litre.

Une vitesse de passage de 0,4 cm³ à la minute permet la fixation des anions oxyhalogénés sur une hauteur de colonne de 8 mm environ. Cette vitesse de passage a été déterminée par des essais préliminaires sur une colonne analogue rosie à la phénolphtaléine. La fixation des anions se fait ainsi sur une hauteur de résine faible par rapport à la hauteur totale de la colonne, première condition pour obtenir une bonne séparation.

L'échange a lieu suivant la relation



$$R_4N\,OH + K\,XO_3 \rightleftharpoons R_4N\,XO_3 + K\,OH.$$

(*) Séance du 28 février 1955.

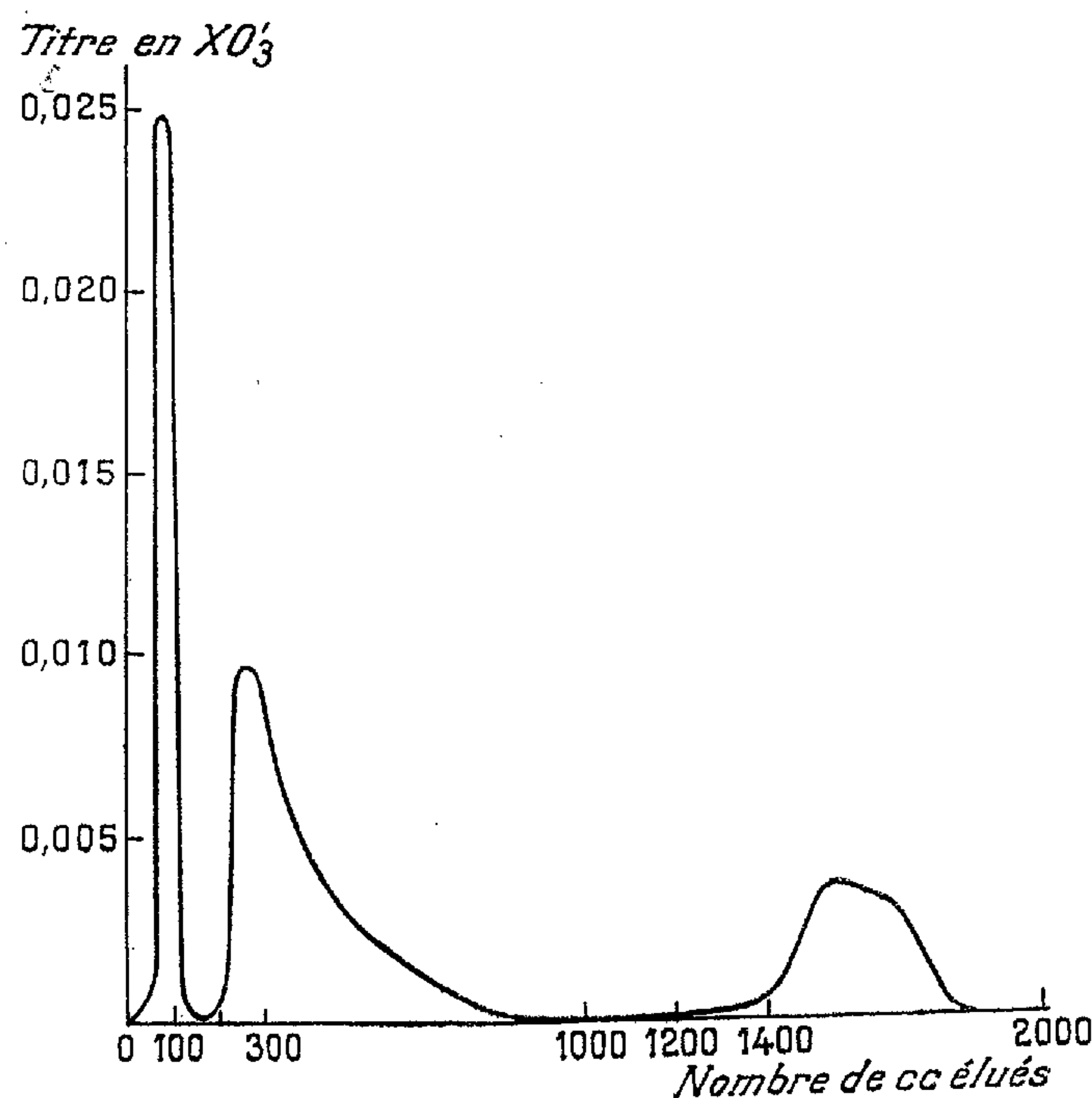
(1) M. Kikindai, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 250.

Ayant vérifié dans le liquide émergeant l'absence de tous les anions de la solution mère, nous avons fait ensuite passer de l'eau bidistillée sur la colonne, jusqu'à neutralité de l'eau émergeante à la phénolphtaléine. A ce moment, la colonne est en état « XO_3 » dans sa partie supérieure, le reste est en état « OH ».

D'après les résultats des expériences à l'équilibre ([1]) nous avons choisi pour éluer les ions IO_3^- et BrO_3^- une solution 0,2 N de potasse. La vitesse d'élution était dans nos expériences de 0,2 cm³ à la minute, et la solution émergeante était recueillie par fraction de 25 cm³.

Dans chaque fraction iodate, bromate et chlorate ont été recherchés et éventuellement dosés.

I. La teneur en iodate est déterminée par réduction par l'iodure de potassium en milieu tampon phtalique; l'iode libéré est dosé par le thiosulfate. II. La réduction du bromate est également faite par l'iodure de potassium mais en milieu sulfurique; l'iode est dosé comme dans le cas précédent. III. Le chlorate est réduit par le sulfate ferreux, en chauffant à l'ébullition pendant 10 mn. L'excès de sulfate ferreux est déterminé par manganimétrie. La réaction II permet le dosage simultané de l'iodate et du bromate; la réaction III permet le dosage total des trois anions.



Les résultats ont permis de tracer la courbe d'élution en portant en ordonnées les titres de fractions éluées, en abscisses les volumes élués (*figure*). Le premier maximum correspond à l'iodate, le second au bromate. Les premiers 180 cm³ ne contiennent que l'iodate qui est totalement récupéré. L'élu-

tion du bromate se fait dans les 700 cm³ suivants, 82 % du total étant présents dans les 300 premiers centimètres cubes.

Le déplacement du chlorate par la potasse est théoriquement possible, mais évidemment très lent ([1]). Aussi, une fois les deux autres anions élués intégralement, avons nous élué le chlorate par une solution de sulfate de potassium. En effet la résine employée fixe les ions SO_4^{--} de préférence aux ions monovalents en solution diluée ([2]). La solution de sulfate de potassium est de 0,1 N. L'élution se poursuit pendant 1000 cm³, mais 70 % du chlorate se trouvent dans les 400 derniers centimètres cubes.

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation de l'iode par l'ozone.*

Note (*) de M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Si l'on oxyde par l'ozone soit les vapeurs d'iode à 45-50° C, soit l'iode dissous dans le tétrachlorure de carbone ou dans le chloroforme, on obtient l'iodate d'iode trivalent $I(IO_3)_3$; mais dans le premier cas ce corps contient encore de l'iode non oxydé et, dans le second, il contient un petit excès d'iode pentavalent.

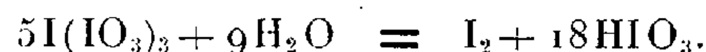
Nous avons repris ([1]), ([2]), ([3]) l'étude de la formation de l'iodate d'iode trivalent par l'oxydation de l'iode par l'ozone. Cette oxydation peut être effectuée par action de l'ozone, soit sur les vapeurs d'iode, soit sur l'iode dissous dans le chloroforme ou dans le tétrachlorure de carbone. L'oxydation se fait d'après les auteurs à 40-50° C.

A. *Action de l'ozone sur les vapeurs d'iode.* — Nous avons repris les expériences de M. Beger ([2]). En utilisant un tube ressemblant à un réfrigérant droit. Nous avons placé l'iode à l'intérieur et fait circuler de l'eau chauffée à 45-50°C dans le manteau. L'oxygène ozonisé a été alors envoyé dans le tube. (Nous l'avons produit dans un ozoniseur de laboratoire du type Otto.)

Le corps formé, une poudre jaune, a été recueilli à la sortie du tube sur de la laine de verre préalablement lavée et séchée.

Les produits de la décomposition par l'eau du précipité ont été analysés.

S'il s'agit de I_4O_9 ou $I(IO_3)_3$, la décomposition doit se faire suivant l'équation :



$$5I(IO_3)_3 + 9H_2O = I_2 + 18HIO_3.$$

Comme nous voyons le rapport : iode libre/acide iodique doit être de 2/18e, c'est-à-dire de 1/9e.

([2]) R. M. Wheaton et W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1951, p. 1088.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) F. Fichter et F. Rohner, *Ber.*, 42, 1909, p. 4093.

([2]) *Chem. Z.*, 33, 1909, p. 1232.

([3]) R. K. Bahl et J. R. Partington, *J. Chem. Soc. London*, 1935, p. 1258.

Sur trois échantillons nous avons obtenu les rapports iode libre/iode de l'acide iodique suivants : 1/8,2; 1/7,8; 1/8,8.

B. *Action de l'ozone sur une solution d'iode dans le chloroforme.* — Une solution chloroformique saturée d'iode, contenue dans un flacon barbotteur et refroidie par de la glace, est traversée par un courant d'oxygène ozonisé.

Au bout de quelques minutes on aperçoit un précipité d'aspect amorphe de couleur blanc-jaunâtre.

On arrête l'oxydation de l'iode avant la décoloration complète de la solution pour être sûr que l'oxydation n'est pas plus avancée que le stade voulu.

On sépare le précipité sur filtre en verre fritté avec protection contre l'humidité atmosphérique. Le précipité est lavé au chloroforme et séché dans un dessiccateur à vide sur acide sulfurique concentré. Le dessiccateur contient également de la paraffine en écailles pour éliminer le chloroforme.

Dans ces expériences nous avons refroidi la solution chloroformique d'iode par un bain contenant des morceaux de glace. En effet, lors des premiers essais faits suivant la description de Fichter et Rohner nous avons constaté que la réaction se faisait sur la surface de la solution entre les vapeurs d'iode et l'oxygène ozonisé. Mais en refroidissant la solution chloroformique la réaction devient plus lente et la formation du précipité semble se faire en même temps sur la surface et dans la solution. Toutefois en observant comment se forme le précipité nous avons constaté que celui-ci apparaît d'abord sur la surface de la solution, où il forme bientôt un anneau sur la paroi; ensuite nous constatons l'apparition du précipité d'aspect amorphe au sein de la solution même. Nous pouvons donc nous demander à juste titre si la formation du corps n'a pas lieu en surface, suivie de son dépôt sous l'action de la pesanteur.

Si cette hypothèse est vraie le ralentissement de la réaction par refroidissement proviendrait de la diminution de la tension de vapeur de l'iode à la surface de la solution.

Il semble donc que la réaction entre l'oxygène ozonisé et l'iode se fait plus facilement si l'ozone réagit sur les vapeurs d'iode que s'il agit sur l'iode en solution chloroformique.

Sur trois échantillons nous avons obtenu les rapports suivants : 1/10,7; 1/11,2; 1/13,9.

En confrontant les résultats des deux procédés nous voyons que le rapport iode libre/iode de l'acide iodique est plus fort que le rapport théorique dans le premier cas, tandis qu'il est plus faible dans le deuxième.

Nous supposons que dans le premier cas le précipité contient encore de l'iode non oxydé tandis que dans le second il y a formation d'anhydride

iodique ou d'acide iodique en excès. Il y aurait donc une influence réelle du solvant, qui se traduit par l'apparition d'un excès d'anhydride ou d'acide iodique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le diborate de lithium.* Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le diborate de lithium hydraté, considéré jusqu'à présent comme un produit amorphe, peut cristalliser à partir des solutions aqueuses. Il est formé de fins cristaux peu solubles dans l'eau. La formule a été précisée.

Le diborate de lithium est une phase solide à fusion congruente du binaire B_2O_3—Li_2O [Ribaud (1)].

En solution dans l'eau il a la réputation de se refuser à toute cristallisation. La solution évaporée devient visqueuse, puis gélatineuse et finit par donner un verre. Quelques auteurs ont décrit un solide amorphe obtenu soit directement à partir de la solution aqueuse [Dukelsky (2)], soit par précipitation quand on ajoute de l'alcool [Filsinger (3)].

Une solution aqueuse concentrée de diborate de lithium, mise à agiter dans un thermostat (30°), a déposé au bout de quelques semaines une phase solide pulvérulente et blanche. Ce solide ajouté à des solutions concentrées de diborate de lithium fait aussitôt cesser la sursaturation.

L'analyse chimique indique qu'il s'agit bien d'un diborate de lithium hydraté. L'examen au microscope révèle une poudre formée de grains informes, qui quelquefois paraissent être un agglomérat de très fins cristaux. Aux rayons X (méthode de Debye-Scherrer) le produit apparaît cristallisé. Par contre celui que donne la précipitation par l'alcool est amorphe (rayons X).

La figure (4) compare le diagramme de diborate (n° 3) avec ceux que donnent les mono et pentaborate de lithium qui cristallisent facilement dans les solutions.

Le diborate a une solubilité congruente. Il est assez peu soluble dans l'eau. Les valeurs obtenues sont les suivantes : à 0°, 2,50 g de sel anhydre pour 100 g de solution; à 20°, 2,85; à 30°, 3,05, et à 56°, 3,68. Nous avons vérifié (rayons X) que c'est bien la même phase solide qui se dépose à ces quatre températures.

(*) Séance du 28 février 1955.

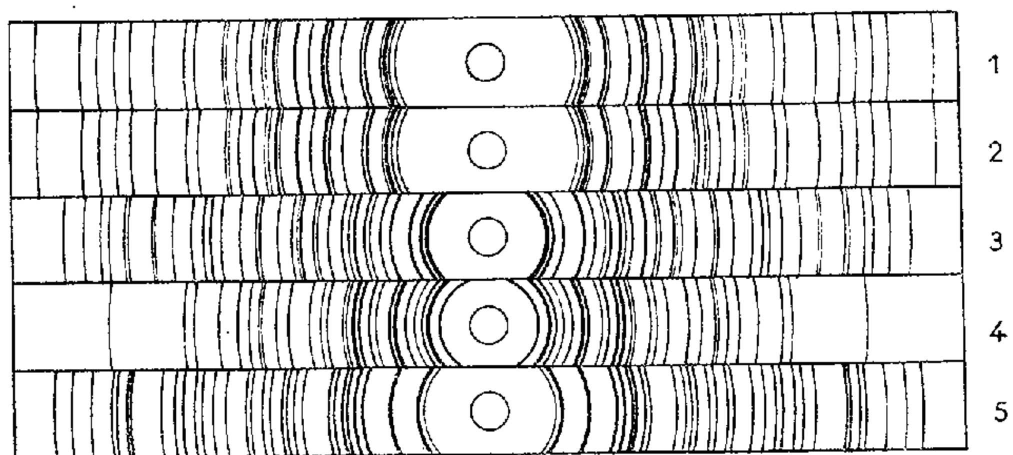
(1) *Courbes de fusion des borates de lithium*, Paris, 1909.

(2) *Z. anorg. Chem.*, 54, 1907, p. 45.

(3) *Arch. Pharm.*, 208, 1876, p. 211.

(4) Nous devons ces diagrammes à M. L. Capella du Laboratoire de Minéralogie d'Alger.

Le diborate retient une quantité notable d'eau; il ne peut être séché sans risque de déshydratation partielle, car, chauffé à 45°, il perd déjà une partie de son eau de cristallisation. A partir du produit humide il n'est pas facile de distinguer l'humidité de l'eau de cristallisation. Pour déshydrater complètement le diborate il faut atteindre environ 300°. Le produit anhydre obtenu est cristallin et son diagramme de rayons X est identique à celui du diborate à fusion congruente (925°) du binaire $B_2O_3-Li_2O$ (*fig.* n°s 1 et 2).



1, diborate de lithium obtenu par fusion; 2, diborate déshydraté; 3, diborate de lithium hydraté; 4, $5B_2O_3.Li_2O.10H_2O$; 5, $B_2O_3.Li_2O.16H_2O$.

La détermination du degré d'hydratation du diborate déposé à partir des solutions a été réalisée par l'étude du ternaire $H_2O-2B_2O_3Li_2O-ClLi$.

L'isotherme 30° de ce ternaire se compose de deux branches. L'une, courte, est le lieu des solutions saturées en chlorure ($ClLi.H_2O$). L'autre, très longue, concerne les solutions saturées en diborate hydraté; on a vérifié qu'une seule phase solide diborate est déposée à 30°. La longueur de cette branche est favorable à la détermination précise d'un faisceau très convergent de directions point solution-point reste. Le point composition globale, dit point « ensemble » a été utilisé aussi, comme troisième point sur chacune des droites. Tout le faisceau des droites converge vers $4H_2O$.

Le diborate de lithium cristallisé a donc pour formule $2B_2O_3.Li_2O.4H_2O$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfonation des naphtisatines.*

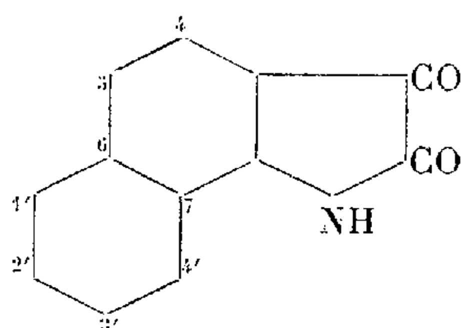
Note (*) de M. **Ernest Cérutti**, présentée par M. Marcel Delépine.

La monosulfonation des α- et β-naphtisatines conduit respectivement aux dérivés de substitution en 5 et 3'.

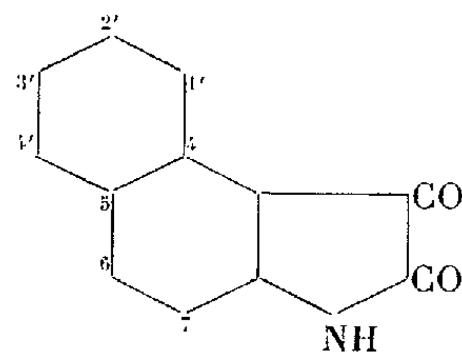
Les benzo (6.7)- et benzo (4.5)-isatines ou α- et β-naphtisatines (I) et (II) se sulfonent avec une grande facilité puisque la réaction a déjà lieu à froid par dissolution dans l'acide sulfurique à 66° Bé.

(*) Séance du 21 février 1955.

Pour établir la constitution des acides naphtisatine-monosulfoniques obtenus, nous les avons comparés aux naphtisatines sulfonées préparées par synthèse [1], après transformation en sels de benzoylguanidinium. Les positions de monosubstitution ne sont pas en opposition avec celles que l'on pouvait prévoir.



(I)



(II)

En effet, le groupe aminé, même lorsqu'il est substitué par un acidyle, oriente les nouveaux substituants en ortho et para, alors qu'un groupe carbonyle le fait surtout en méta. Dans le cas de l'α-naphtisatine le sommet 5, situé en para de l'azote et en méta du carbonyle, est influencé par l'action concordante de ces deux groupes; c'est bien en cette position qu'a lieu la sulfonation. Pour la β-naphtisatine le problème est un peu plus délicat car, *a priori*, les sommets 1′, 3′ et 7 semblent également sensibilisés.

Pour prévoir les positions de sulfonation des α- et β-naphtisatines on peut aussi raisonner par comparaison avec ce qui se passe dans le cas des α- et β-naphtols. Nous choisissons à dessein les naphtols et non les naphtylamines dont les groupes NH_2 sont beaucoup plus basiques que l'NH du cycle lactamique des isatines qui ne l'est pratiquement plus. En particulier, lorsqu'on sulfone la β-naphtylamine, base plus puissante que son isomère α, la réaction peut porter non seulement sur l'amine libre, mais aussi sur son sulfate. Or si un groupe aminé oriente en ortho et para, l'ion ammonium, fortement électroattractif, a une action inverse et oriente en méta. Il n'est donc pas étonnant que la β-naphtylamine se sulfone en 5, 6, 7 ou 8, toutes ces positions étant influencées soit par le groupe aminé, soit par l'ion ammonium. Pour les naphtols, par contre, rien de semblable ne peut se produire. L'α-naphtol se sulfone tout d'abord en 2 et en 4; dans l'α-naphtisatine la position en ortho de l'azote étant occupée, on comprend que la substitution ait lieu en para. Le β-naphtol, dans des conditions très douces, se sulfone en 1, sinon il le fait en 6 et surtout en 8. Mais dans la β-naphtisatine, la position correspondante à 8 (1′) est peut-être protégée par empêchement stérique, si bien que le groupe SO_3H vient se placer en 3′.

Sulfonation de la benzo-6.7-isatine [1]. — A froid, l'α-naphtisatine se dissout assez rapidement dans 15 à 20 parties d'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration vert foncé qui passe lentement au rouge brun foncé; mais la réaction

---

[1] E. Cérutti, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2540.

reste très limitée. Même si l'on opère à 45-50° les rendements demeurent faibles. Nous avons donc été conduit à utiliser des oléums à faible teneur en SO_3.

Pratiquement on obtient de bons résultats en dissolvant 2 g d'isatine dans 15 g d'acide sulfurique à 66° Bé, au besoin en tiédissant légèrement. Lorsque le solide a disparu, on refroidit la liqueur vert foncé obtenue et ajoute 6 g d'oléum à 60 %. La solution est abandonnée 1 h 30 mn à la température ordinaire, puis versée sur un mélange de 30 g de glace et 20 cm³ d'eau. Le sel de sodium de l'acide α-naphtisatine-sulfonique est relargué par 250 cm³ d'une solution saturée de ClNa. On le filtre, le lave à l'alcool bouillant et le recristallise de l'eau bouillante. Le rendement en produit dihydraté d'un brun violet foncé peut atteindre 2,35 g soit près de 70 % de la théorie. Nous le purifions à nouveau avant d'en transformer une partie en sel de benzoylguanidinium dont le point de fusion est bien de 242°.

Sulfonation de la benzo-4.5-isatine (II). — La β-naphtisatine se dissout facilement à froid en rouge brun foncé dans 20 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. A la température ambiante on obtient déjà de bons résultats après deux jours de contact, mais il est plus avantageux d'opérer au bain-marie vers 45-50° durant une dizaine d'heures. La liqueur, devenue brun noirâtre, est versée dans une solution de 140 g d'acétate de sodium trihydraté dans 400 cm³ d'eau froide, si l'on est parti de 2 g d'isatine. Il se forme un abondant précipité brun foncé que l'on filtre, lave à l'alcool et recristallise de 50 cm³ environ d'eau bouillante additionnée d'une pincée de noir animal. La solution filtrée à chaud, laisse déposer lentement de belles paillettes rouge foncé, un peu brunâtres, ayant l'aspect caractéristique du benzo-4.5-isatine-sulfonate-3' de sodium à $2H_2O$ préparé par synthèse. Le rendement peut atteindre 72 à 75 % de la théorie. Le sel de benzoyl-guanidinium fond bien à 305-306° comme on pouvait s'y attendre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les constantes d'ionisation des phtalimides.* Note (*) de M. **Claude-Roger Guérillot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les phtalimides possèdent un hydrogène mobile et présentent un équilibre d'ionisation en solution aqueuse ou hydroalcoolique. La substitution influe de façon normale sur la constante d'ionisation. Cette constante varie dans le même sens que la constante diélectrique du solvant. Les coefficients de Hammett sont liés directement aux variations d'énergie libre.

Le phtalimide et ses dérivés de substitution sur le noyau benzénique possèdent un hydrogène à caractère acide et son cycle azoté peut s'ouvrir par hydrolyse alcaline. La mesure de la constante d'ionisation ne peut alors être effectuée avec précision à partir de la courbe de neutralisation.

(*) Séance du 28 février 1955.

Nous avons ajouté à une solution de M/1000 de phtalimide une quantité de soude égale à la moitié de la quantité stœchiométrique. Le pH à l'instant zéro est extrapolé à partir d'une série de mesures à des temps déterminés. Nous avons alors

$$pK = pH - \log \frac{c' - C_{OH^-}}{c + C_{OH^-}} - \log \gamma \qquad (1)$$

(c', concentration de la soude; $2c$, concentration du phtalimide; γ, coefficient d'activité). Les mesures ont été faites en thermostat à 20, 25, 30 et 35°. Les solvants hydroalcooliques sont définis par r, rapport du volume d'alcool au volume final de la solution à 20°.

Le tableau suivant indique les pK obtenus à l'aide de la formule (1).

Substituant.	Solvant r.	t. 20°.	25°.	30°.	35°.
H	0,00	9,79	9,90	–	9,82
H	0,30	9,98	10,02	9,91	9,94
H	0,78	10,90	10,92	–	10,87
H	0,90	11,20	11,17	–	11,20
NO_2-3	0,30	8,39	8,27	8,14	8,11
NH_2-3	0,30	10,82	10,81	10,97	11,00
$NHCOCH_3$-3	0,30	9,64	9,53	9,56	9,55
Cl-3	0,30	9,39	9,37	–	9,27
Br-3	0,30	9,53	9,40	–	9,35
NO_2-4	0,30	8,64	8,55	8,49	8,36
NH_2-4	0,30	10,63	10,71	10,70	10,77
$NHCOCH_3$-4	0,30	9,89	9,92	–	9,82
Cl-4	0,30	9,43	9,43	–	9,22
Br-4	0,30	9,48	9,44	–	9,21

L'application de la relation thermodynamique

$$(pK)_T = \frac{\Delta F_0}{RT}$$

fournit les valeurs suivantes pour ΔF_0 au facteur 10^{11} près :

Substituant.	Solvant r.	t. 20°.	25°.	30°.	35°.
H	0,0	2,39	2,46	–	2,52
H	0,30	2,43	2,48	2,50	2,55
H	0,78	2,66	2,71	–	2,79
H	0,90	2,73	2,77	–	2,87
NO_2-3	0,30	2,05	2,05	2,05	2,08
NH_2-3	0,30	2,64	2,68	2,77	2,82
$NHCOCH_3$-3	0,30	2,35	2,40	2,41	2,45
Cl-3	0,30	2,29	2,32	–	2,38
Br-3	0,30	2,32	2,33	–	2,40
NO_2-4	0.30	2,06	2,12	2,14	2,14
NH_2-4	0,30	2,59	2,66	2,70	2,76
$NHCOCH_3$-4	0,30	2,41	2,46	–	2,52
Cl-4	0,30	2,30	2,33	–	2,36
Br-4	0,30	2,31	2,34	–	2,36

Si nous remarquons que

$$pK_X - pK_H = \frac{1}{RT}(\Delta F_{0_H} - \Delta F_{0_X})$$

et que nous identifions avec la relation de Hammett, il vient

$$\sigma = u(\Delta F_{0_X} - \Delta F_{0_H}), \qquad \rho = \frac{1}{u}\frac{1}{RT},$$

où ρ ne dépend que de la réaction et σ de la substitution, u étant un coefficient numérique trouvé égal à $2,1.10^{11}$. Nous pouvons alors calculer les σ correspondants aux substituants.

Substituant.	Hammett.	Calculé.	Substituant.	Hammett.	Calculé.
NO_2-3........	0,91	0,91	NO_2-4........	0,74	0,79
NH_2-3........	−0,52	−0,50	NH_2-4........	−0,41	−0,39
$NHCOCH_3$-3...	0,19	0,18	$NHCOCH_3$-4...	0,04	0,05
Cl-3..........	0,31	0,33	Cl-4..........	0,30	0,33
Br-3..........	0,27	0,29	Br-4..........	0,31	0,32

Les valeurs σ Hammett, sont, pour la position 4, la moyenne des σ pour les positions méta et para indiqués par Hammett et, pour la position 3, la moyenne des valeurs déterminées à partir de nos expériences.

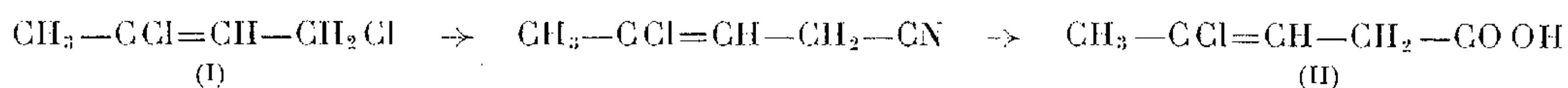
La constante d'ionisation varie dans le même sens que la constante diélectrique du solvant. L'influence de cette constante semble faible sur la variation d'entropie et plus marquée sur la variation d'enthalpie.

Nous utilisons actuellement ces différents résultats dans l'étude du mécanisme de l'hydrolyse alcaline de ces phtalimides.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cétones dérivées de l'acide chloro-4 pentène-3 oïque.* Note de MM. **Marc Julia** et **Marcel Fétizon**, présentée par M. Marcel Delépine.

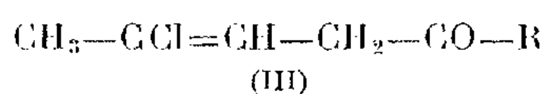
On a préparé des cétones du type $R-CO-CH_2-CH=CCl-CH_3$ et étudié leur cyclisation.

Dans une précédente Note [1] nous avons décrit les préparations aisées du nitrile et de l'acide chloro-4 pentène-3 oïque (II) à partir du dichlorobutène (I).

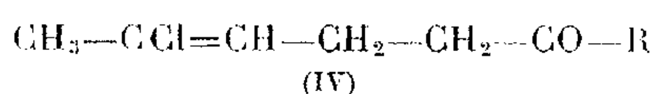


$CH_3-CCl=CH-CH_2Cl$ (I) → $CH_3-CCl=CH-CH_2-CN$ → $CH_3-CCl=CH-CH_2-COOH$ (II)

Cet acide offrait une voie d'accès aux cétones β-γ-éthyléniques γ-chlorées (III). Comme les cétones homologues (IV) se prêtent



$CH_3-CCl=CH-CH_2-CO-R$ (III)



$CH_3-CCl=CH-CH_2-CH_2-CO-R$ (IV)

(1) M. Fétizon et Marc Julia, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1654.

à d'intéressantes réactions de cyclisation ([2]) par action de l'acide sulfurique concentré à froid, il nous a semblé intéressant de préparer quelques cétones (III) et d'étudier leur cyclisation éventuelle.

Chloro-2 hexène-2 one-5 (III, R=CH_3). — Cette cétone a été préparée par action de l'acide (II) sur le méthyl lithium dans l'éther (Rdt 12 %) ou par action du chlorure d'acide de (II) sur un excès de diméthyl cadmium dans le benzène (Rdt 20 %) ou encore en appliquant l'élégante méthode de Bowman et Fordham ([3]) qui utilise le malonate de tétrahydropyrannyle. A partir d'acide malonique (21 g), de dihydropyranne (62 g), de sodium en poudre (4,5 g), et du chlorure de (II) (30,1 g), en opérant sous azote on a isolé 20,0 g de cétone brute $É_{15}$ 65-80°. Après transformation en semicarbazone et régénération par l'acide chlorhydrique à 10 %, la cétone (III, R=CH_3) pure a été obtenue sous forme d'une huile incolore, 9,8 g, 35 %, $É_{18}$ 77°, $n_D^{17,5}$ 1,4558. Elle jaunit et se résinifie très rapidement (C_6H_9OCl, calculé %, C 54,35; H 6,81; trouvé %, C 54,01; H 6,59).

Cette cétone purifiée donne une semicarbazone F 164° (du méthanol aqueux) identique à celle de la cétone brute; la régénération n'a donc pas altéré la structure. ($C_7H_{12}ON_3Cl$, calculé %, C 44,83; H 6,38; trouvé %, C 44,34; H 6,27). Cette semicarbazone se résinifie rapidement. (Maximum d'absorption ultraviolette 227 mμ, log ε 4,19.)

Chloro-2 heptène-2 one-5 (III, R = C_2H_5). — A l'aide du diéthyl-cadmium on a obtenu cette cétone avec un rendement de 26 %. Liquide incolore se détériorant rapidement, $É_{18}$ 76-77°, n_D^{14} 1,4669 ($C_7H_{11}OCl$, calculé %, C 57,34; H 7,56; trouvé %, C 57,11; H 7,31). La semicarbazone F 140-143° (déc.) s'abîme très rapidement aussi ($C_8H_{14}ON_3Cl$, calculé %, C 47,17; H 6,93; N 20,63; trouvé %, C 47,00; H 5,50; N 19,0).

Chloro-2 phényl-5 pentène-2 one-5 (III, R = C_6H_5). — On obtient cette cétone par action du phényl lithium sur l'acide (II) ou du diphénylcadmium sur le chlorure de cet acide. $É_{0,8}$ 89-92°, $É_2$ 102-104°; n_D^{18} 1,505. Elle est encore plus instable que les premières et n'a pu être analysée. Sa phénylsemicarbazone, F 210-212° (de l'isopropanol) présente des maxima d'absorption ultraviolette à 235 et 283 mμ (log ε 4,42 et 4,25) ($C_{18}H_{18}ON_3Cl$, calculé %, C 65,96; H 5,53; trouvé %, C 64,72, 63,92; H 5,82, 5,66).

Cyclisation. — Les cétones (III, R = CH_3 et R = C_2H_5) ont été complètement résinifiées par l'acide sulfurique concentré froid.

La cétone (III, R = C_6H_5) (0,80 g) après avoir séjourné 3 h à 0° dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré (dégagement d'HCl) a donné par chroma-

([2]) WICHTERLÉ, *Coll. Trav. Chim. Tchéc.*, **12**, 1947, p. 101; **13**, 1948, p. 206, 300; PRELOG et coll., *Helv.*, **32**, 1949, p. 1284 et 2360; S. JULIA, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 780.

([3]) *J. Chem. Soc. London*, 1952, p. 3945.

tographie sur alumine dans l'hexane-benzène trois produits préparés autrefois par Paal ([4]).

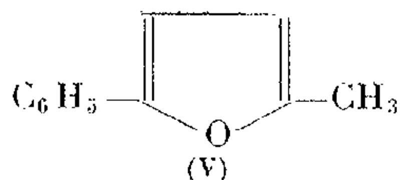
Dans l'ordre d'élution par un mélange de plus en plus riche en benzène :

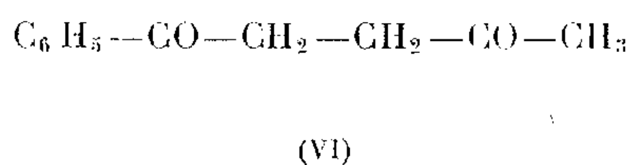
1° du méthyl-2 phényl-5 furanne (V) (190 mg), F 42°, identifié à un échantillon authentique par l'épreuve du mélange et l'identité des spectres infrarouges;

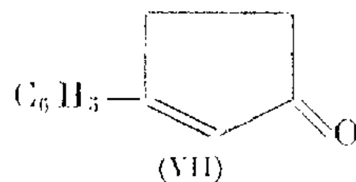
2° de la phénacylacétone (VI) huile, (28 mg) identifiée par son spectre infrarouge;

3° de la phényl-3 cyclopentène-2 one (VII) (12 mg), F 82°, identifiée par l'épreuve du mélange.

Le comportement des cétones (III) dans l'acide sulfurique concentré froid diffère donc de celui des cétones (IV) par la formation prépondérante de composés furanniques. Ceci était à prévoir puisque les composés intermédiaires sont des dicétones γ.


(V)

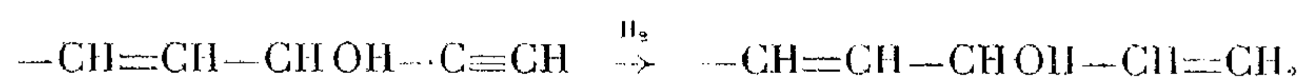

(VI)


(VII)

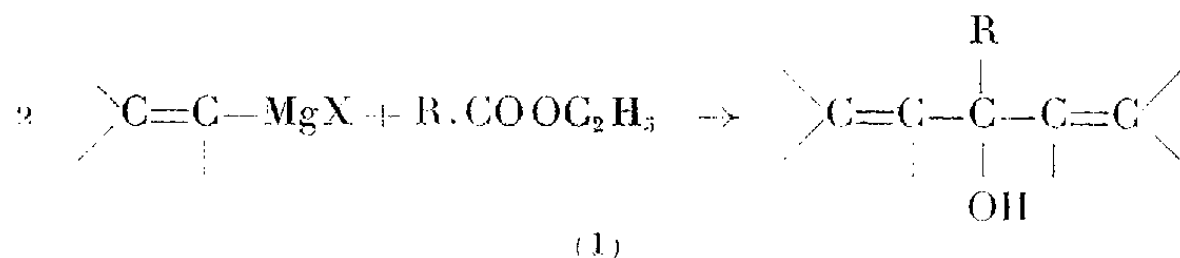
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques* ([1]). VI. *Synthèse d'alcools biéthyléniques.* Note de M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a préparé des alcools biéthyléniques variés, notamment les α, α' symétriques et dissymétriques, et les conjugués, à partir des magnésiens vinyliques aliphatiques.

Les alcools biéthyléniques simples ont été peu étudiés. Lespieau et ses élèves ([2]) ont préparé quelques représentants par action d'un excès du dimagnésien de l'acétylène sur un aldéhyde α-éthylénique (acroléine, crotonal) et hydrogénation ménagée de l'ényne-ol ainsi formé,



Les alcools *biéthyléniques α, α' symétriques* (I) peuvent être obtenus, d'une façon très générale, en condensant les magnésiens vinyliques aliphatiques avec les esters


(I)

([4]) *Ber.*, 17, 1884, p. 915.

([1]) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 631.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, p. 237.

Les rendements sont bons; avec le formiate d'éthyle, on obtient l'alcool secondaire ($R = H$).

En traitant $H.COOC_2H_5$ par $CH_2{=}CH.MgBr$, nous avons obtenu le *divinylcarbinol* ou pentadiène-1.4 ol-3 (Rdt 60 %) $CH_2{=}CH.CHOH.CH{=}CH_2$ (C_5H_8O), dont les constantes : $É$ 115-116°, d_{23} 0,860, n_D^{23} 1,4443, diffèrent assez peu des résultats déjà publiés ([2]). La préparation de ce même alcool par action de $CH_2{=}CH.MgBr$ sur $CH_2 : CH.CHO$ ne donne pas de bons résultats, par suite de la forte polymérisation de l'acroléine.

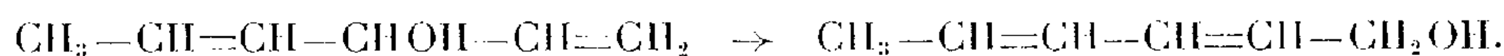
A partir de $CH_3.COOC_2H_5$ et de $CH_3{-}CH{=}CH.MgBr$, on a préparé le *méthyl-4 heptadiène-2.5 ol-4* ou méthyldipropénylcarbinol (Rdt 84 %) $CH_3{-}CH{=}CH.C(CH_3)(OH).CH{=}CH{-}CH_3$ ($C_8H_{14}O$); $É_{15}$ 56°; d_{22} 0,859; n_D^{22} 1,4503.

Les alcools α, α' *biéthyléniques dissymétriques* se préparent également, dans des conditions satisfaisantes, en opposant les magnésiens vinyliques à des composés carbonylés α-éthyléniques, qui ne donnent pas lieu à une addition marquée, en 1-4, de l'organométallique. Les deux exemples suivants illustrent ces réactions.

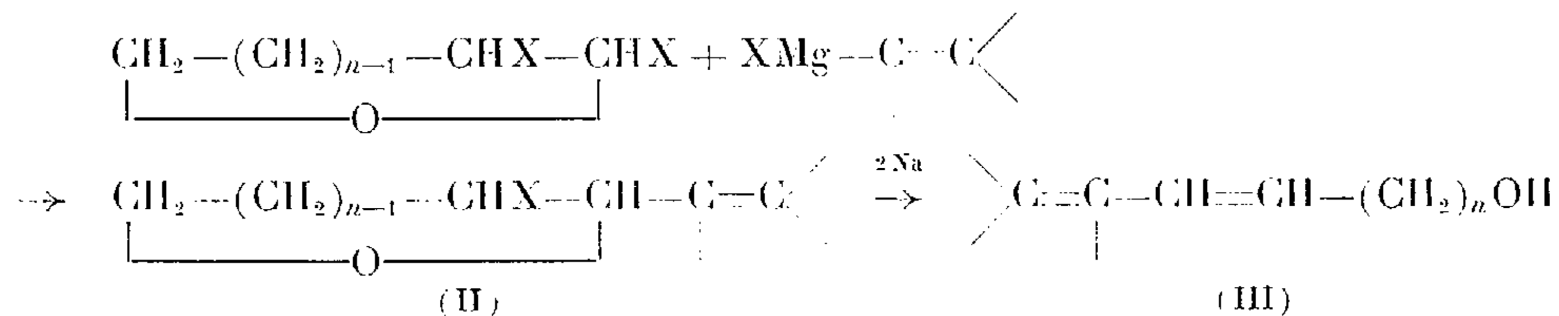
Avec $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$ et $CH_2{=}CH.MgBr$, on obtient le vinylpropénylcarbinol ou *hexadiène-1.4 ol-3* $CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ ($C_6H_{10}O$) Rdt 58 %. Ici encore l'action de $CH_3{-}CH{=}CH.MgBr$ sur l'acroléine, et pour la raison précédemment indiquée, n'a pas été satisfaisante. Les constantes du carbinol : $É_{15}$ 50-52°; n_D^{23} 1,4502; d_{23} 0,859, sont en parfait accord avec celles de la littérature ([2]).

Le *diméthyl-3.5 hexadiène-1.4 ol-3* $(CH_3)_2C{=}CH.C(OH)(CH_3).CH{=}CH_2$ ($C_8H_{14}O$) a été obtenu à partir de $CH_2{=}CH.MgBr$ et de l'oxyde de mésityle (Rdt 60 %); $É_{16}$ 56-57°; d_{19} 0,867; n_D^{13} 1,4592.

Or, les alcools α, α' biéthyléniques peuvent être réarrangés en alcools diéniques conjugués du type érythrylique par agitation avec SO_4H_2 dilué ([3]) ou, indirectement, en passant par les bromures et les acétines



De plus, nous avons préparé des alcools diéniques conjugués nouveaux (III) à partir des dihalogéno-2.3 tétrahydrofurannes ($n = 2$) ou tétrahydropyrannes ($n = 3$), en passant par les alcényl-2 chloro-3 hétérocycles correspondants (II) :



([2]) Cymermann, Heilbron et Jones, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 90.

Propényl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne ($C_7H_{11}OCl$). — $É_{13}$ 68-70°.

Heptadiène-3.5 ol-1 $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_2OH$ ($C_7H_{11}O$), à odeur verte et poivrée, $É_{11}$ 83°; d_{23} 0,884; n_D 1,4905.

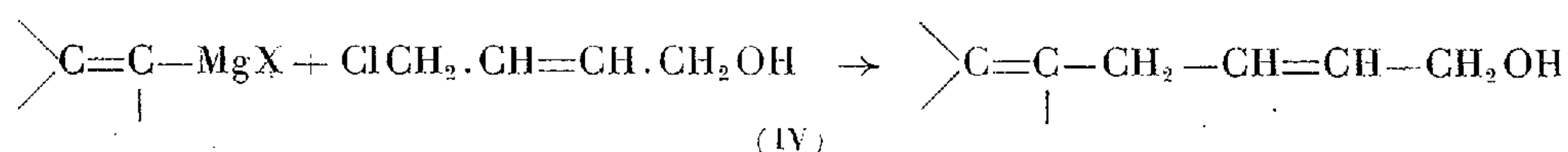
Propényl-2 chloro-3 tétrahydropyranne ($C_8H_{13}OCl$). — $É_{13}$ 83-84°; d_{22} 1,071; n_D^{22} 1,4802.

Octadiène-4.6 ol-1 $CH_3.CH=CH-CH=CH-(CH_2)_3OH$ ($C_8H_{14}O$). — $É_{13}$ 100°; d_{22} 0,883; n_D^{22} 1,4925.

Ces alcools donnent avec l'anhydride maléique des résines incolores.

D'après ce qui précède, il est donc possible maintenant d'obtenir les alcools diéniques conjugués : $-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_nOH$, avec $n = 1$, 2 et 3.

Enfin, la condensation des magnésiens vinyliques avec le *chloro-4 butène ol-1* permet d'accéder aux alcools diéniques (IV)



Le bloquage préalable de OH par le dihydropyranne n'est pas à recommander dans ce cas, et il est préférable de consommer un excès de magnésien.

Heptadiène-2.5 ol-1 $CH_3.CH=CH.CH_2.CH=CH.CH_2OH$ ($C_7H_{12}O$); $É_{15}$ 82-83°; d_{18} 0,890; n_D^{18} 1,4705 (Rdt 71 %).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un isomère du rubrène : le tétraphényl-1.4.9.10 naphtacène.* Note (*) de M. **Roger-Gilbert Douris**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'annellation directe du noyau anthracénique conduit à une série de dérivés phénylés du naphtacène et des dihydro-1.2 et tétrahydro-1.2.3.4 naphtacène, parmi lesquels le tétraphényl-1.4.9.10 naphtacène, isomère du rubrène.

L'enchaînement naphtacénique a été obtenu par divers procédés. Certains aboutissent à des quinones naphtacéniques qu'on transforme ensuite, mais la plus curieuse des méthodes de préparation des corps de cette série est celle de Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean dont la première application devait fournir le rubrène ou tétraphényl-9.10.11.12 naphtacène par pyrolyse d'un ester chlorhydrique acétylénique, opération appelée depuis : la réaction rubrénique ([1]).

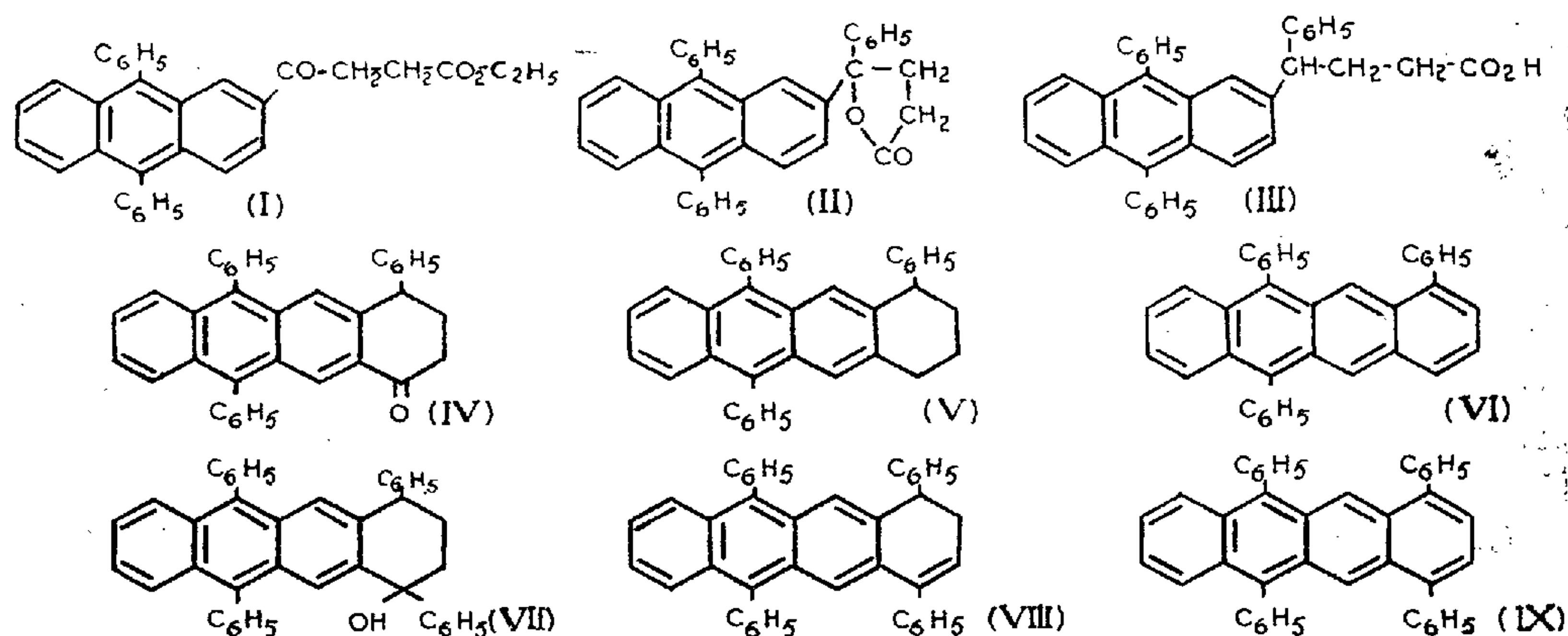
Dans une Note précédente ([2]), nous avons exposé une méthode de préparation du triphényl-1.9.10 naphtacène, VI, à partir du mésodiphényl anthra-

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1440.

([2]) R. G. Douris, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2233.

cène qui peut être considérée comme un procédé supplémentaire de formation de l'enchaînement naphtacénique puisque les techniques utilisées jusqu'ici ne comportent pas l'emploi d'une matière première anthracénique.



Pour développer ces résultats, nous avons cherché à préparer un tétraphénylnaphtacène portant deux phényles en benzo, c'est-à-dire un isomère tétraphénylnaphtacénique du rubrène. La mise en œuvre de notre procédé conduisait à prendre comme point de départ l'acide (diphényl-9'.10' anthryl-2')-4 phényl-4 butyrique, III. Cet acide a été difficile à obtenir et plusieurs voies infructueuses ont été essayées. Nous avons abouti en partant de l'ester éthylique de l'acide mésodiphénylanthroylpropionique-2, I, que l'on condense avec le bromure de phénylmagnésium utilisé en quantité calculée pour n'intéresser que la fonction cétone du produit à transformer. On obtient ainsi le (diphényl-9'.10' anthryl-2')-4 phényl-4 butanolide-1.4, cristaux massifs presque incolores, $F_{inst}243^\circ$, II.

On détermine ensuite l'ouverture et l'hydrogénation simultanée de cette lactone par la méthode de Clemmensen-Martin au zinc amalgamé, en présence d'acide chlorhydrique concentré ([3]) ce qui fournit l'acide saturé cherché, III. Ce produit se présente en petites aiguilles fines, incolores, à fluorescence bleue intense en solution éthérée, $F_{inst}199^\circ$. Cet acide est cyclisé par la méthode habituelle en traitant son chlorure d'acide (qu'on n'isole pas) par le chlorure d'aluminium. On obtient ainsi le céto-4 triphényl-1.9.10 tétrahydro-1.2.3.4 naphtacène qui est un corps bien cristallisé de couleur jaune franc, sublimable sous vide poussé, $F_{inst}273^\circ$, IV.

Cette cétone cyclique traitée selon la méthode de Huang-Minlon, fournit le triphényl-1.9.10 tétrahydro-1.2.3.4 naphtacène, produit jaune clair, F_{inst} 191°, V, que la déshydrogénation en présence de charbon palladié trans-

([3]) Byron Riegel et J. G. Burr, *J. Amer. chem. soc.*, 70, 1948, p. 1070-1073.

forme en triphényl-1.9.10 naphtacène, VI, déjà connu ([2]). Cette expérience prouve la constitution naphtacénique des corps de cette série.

La cétone cyclique précédente peut être phénylée par le phényl-lithium ce qui donne l'hydroxy-1 tétraphényl-1.4.9.10 tétrahydro-1.2.3.4 naphtacène. VII, fines aiguilles verdâtres, F_{inst} 251°.

Par chauffage dans l'acide acétique à l'ébullition, ce carbinol perd une molécule d'eau et se transforme en dihydro-1.2 tétraphényl-1.4.9.10 naphtacène, VIII, aiguilles jaunes, F_{inst} 254°.

La transformation en dérivé naphtacénique du produit dihydrogéné précédent s'obtient par déshydrogénation en présence de charbon palladié. On obtient ainsi le tétraphényl-1.4.9.10 naphtacène, corps bien cristallisé présentant une coloration jaune orangé relativement claire, IX. Il se distingue nettement de son isomère, le rubrène, par sa couleur, son point de fusion instantanée (322°) et par son spectre d'absorption dont les maxima se situent à 2970, 4200, 4455, 4750 et 5080 Å. Mais, comme le rubrène, il est très rapidement photo-oxydable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Faworsky résultant de l'action du phénate de sodium sur certaines cétones α-chlorées.* Note (*) de Mme **Marianne Kopp-Mayer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Contrairement à ce qui a été admis jusqu'à présent certaines cétones α-chlorées donnent sous l'action du phénate de sodium, à côté des α-phénoxycétones de substitution, des esters phénylés résultant de la transposition de Faworsky.

On sait que la déshalogénation des cétones α-halogénées par les réactifs nucléophiles fortement basiques tels que la potasse, la soude ou les alcoolates alcalins conduisent souvent aux acides ou à leurs dérivés résultant d'une transposition du type Faworsky ([1]). On sait également que les réactifs faiblement basiques, à quelques rares exceptions près ([2]), ([3]), ne donnent pas lieu à cette transposition mais engendrent des processus qui aboutissent soit aux produits de substitution (processus *a*), soit aux époxydes (processus *b*), soit encore, quoique plus rarement, aux cétones α-éthyléniques (processus *c*) ([4]).

Un des représentants des réactifs nucléophiles faiblement basiques est le phénate de sodium. Ce composé a été considéré jusqu'à présent comme ne pouvant pas donner lieu à la transposition de Faworsky ([1]). En effet, tous les

(*) Séance du 28 février 1955.

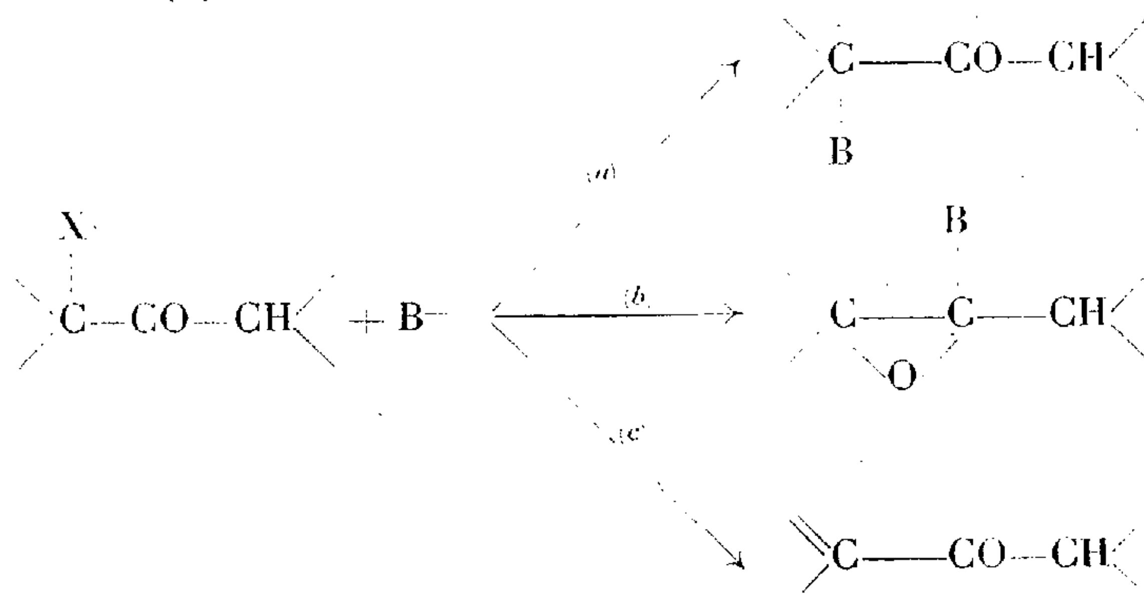
([1]) Bibliographie dans la mise au point de R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. D. 35.

([2]) M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 689.

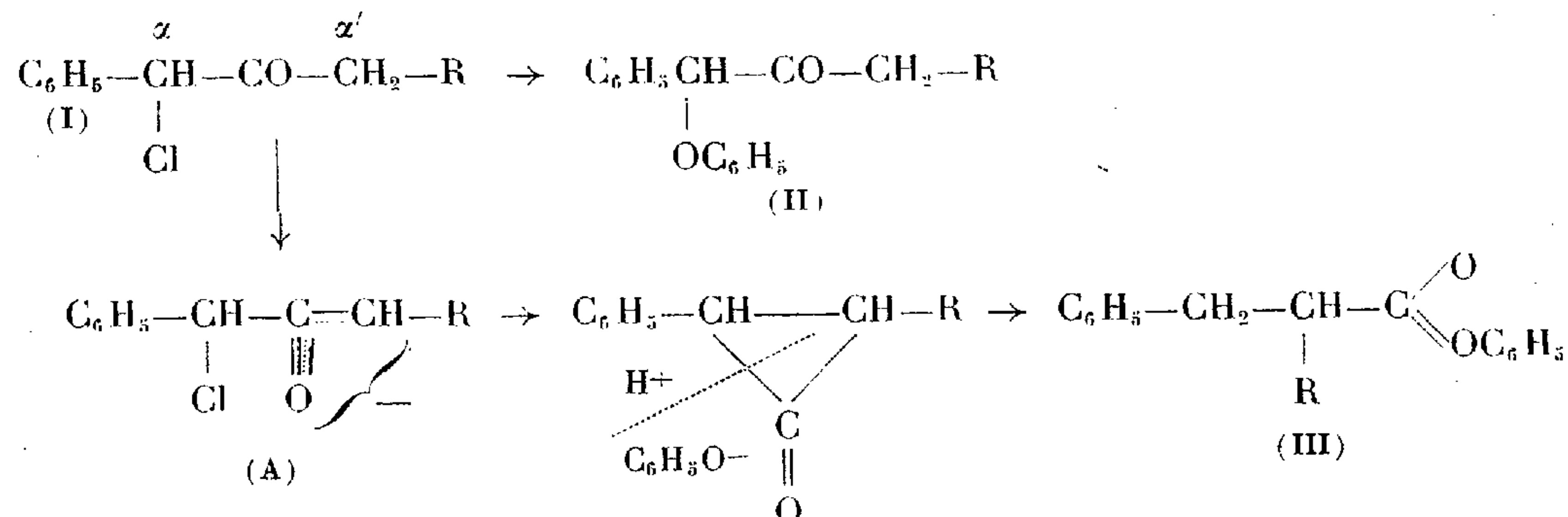
([3]) R. M. Dodson et E. F. Morello, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 606.

([4]) B. Tchoubar, conférence faite à l'École Normale Supérieure, le 1er février 1955.

auteurs qui ont étudié l'action de C_6H_5ONa sur les cétones α-halogénées affirment que l'unique produit de cette réaction est l'α-phénoxycétone de même structure carbonée ([1]).



Cependant nous avons pu constater que, contrairement à ce qui a été admis jusqu'à présent, le phénate de sodium est capable également de provoquer une transposition du type Faworsky lors de son action sur certaines cétones α-chlorées. En effet, nous avons pu montrer que les cétones chlorées (I, R=H, CH_3), soumises à l'action de C_6H_5ONa donnent, à côté des α-phénoxycétones (II) de substitution ([5]), des esters phénylés (III) de transposition dont la proportion est dépendante d'une part de la nature du substituant R et d'autre part des conditions expérimentales.



Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :
Pour $C_6H_5-CH(Cl)-CO-CH_2-R$:

R.	Solvant.	Proportion relative de produits isolés (% environ).
H	C_6H_5OH	(II) 35; (III) 65
H	dioxane	(III) 100
CH_3	C_6H_5OH	(II) 70; (III) 30
CH_3	dioxane	(II) 50; (III) 50

([5]) M. Kopp, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 628.

Le fait que la formation de l'ester phénylé (III) est beaucoup plus importante pour la cétone (I, R = H) que pour son homologue (I, R = CH_3) peut être expliquée par une formation plus aisée de l'ion énolate (A) dans le premier cas que dans le deuxième ([4]). On sait, en effet, que la transformation des cétones méthylées en énolates est plus rapide que celle des homologues supérieurs. Dans ces conditions on est en droit de supposer que le résultat obtenu dans ce travail n'est pas un fait isolé et que d'autres cétones halogénées comportant des hydrogènes en α' particulièrement mobiles seront susceptibles de donner la transposition de Faworsky sous l'action de certains réactifs nucléophiles même, lorsqu'ils sont faiblement basiques, notamment sous l'action du phénate de sodium ([6]).

Nous poursuivons cette étude afin de vérifier le bien fondé de cette hypothèse.

GÉOLOGIE. — *Origine métasomatique et âge des magnésites (giobertites) des Pyrénées Occidentales.* Note (*) de M. **Jean-Paul Destombes**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Existence et modalités d'une minéralisation assez étroitement localisée en magnésite dans quatre niveaux calcaires, du paléozoïque au Muschelkalk; son origine métasomatique et non sédimentaire. Par comparaison avec les paragenèses d'un même type, décrites dans les Alpes Orientales, et avec l'âge des sidéroses du Canigou (P. O.), l'âge post-Trias moyen et infra-liasique de ces phénomènes est proposé.

Le pays basque, français et espagnol, recèle un certain nombre de gisements et d'indices de magnésites plus ou moins ferrifères, dont la découverte est récente. Situés de part et d'autre de la frontière dans une ellipse de 15 km de grand axe Est-Ouest, ce sont d'Ouest en Est : *en Espagne* : le gîte du *Col de Velate*, dans des couches calcaréo-dolomitiques du Muschelkalk (35 à 38 % de MgO); le gîte du Col d'*Artesiaga-San-Miguel* dans les calcaires griottes (Dévonien supérieur); le riche et puissant gîte exploité d'*Eugui* (Astureta) dans les calcaires massifs du Namurien fossilifère (40 à 45 % MgO); *en France*, le gîte d'*Urepel* (Lahitceo) en cours de recherches, dans des calcschistes du Coblencien fossilifère (35 à 42 % MgO); plus à l'Est, à *Saint-Michel*, près de Saint-Jean-Pied-de-Port, le Muschelkalk calcaréo-dolomitique est en deux points minéralisé en magnésite (30 à 37 % MgO), avec un faciès et des teneurs semblables à ceux du Muschelkalk de Velate; les gisements espagnols ont été décrits par J. G. de Llarena ([1]), qui leur attribue une origine sédimentaire.

([6]) Tel sera vraisemblablement le cas du composé $C_6H_5 - CH(Cl) - CO - CH_2 - C_6H_5$.

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) J. G. de Llarena, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1521; la magnésite sédim. de Los Pirineos Navarros, 1er *Cong. Int. del Pirenes del Inst. de Est. Pirenaicos*, Zaragoza, 1952.

J'ai repris l'étude du gisement d'Eugui et des gîtes et indices français. A quelque échelle qu'on se place, de l'échantillon ou du gisement, le développement des cristaux (généralement des scalénoèdres ditrigonaux) et des zones minéralisées est oblique sur la stratification ; à Urepel, on en trouve dans des cassures transversales et « l'épaisseur réduite » des calcaires transformés y varie de 1 à 3 sur moins de 100 mètres en direction Nord-Ouest qui est celle des bancs, l'épaississement latéral se faisant par les couches du toit. Deux autres indices, distants de 2 km, sont à Urepel alignés avec le gîte principal, mais dans des couches stratigraphiquement différentes, alors que les calcaires du gisement principal réapparaissent à 300 m à l'Est et à 500 m à l'Ouest, sans aucune minéralisation.

Les recherches profondes d'Urepel montrent, en outre, l'arrêt net de bancs de magnésite face à des calcaires entièrement silicifiés. Cette silice est nettement postérieure à la minéralisation magnésienne. L'analyse pétrographique et la dispersion stratigraphique à l'échelle régionale prouvent donc l'origine métasomatique de la magnésite.

En évoquant les conditions de la paragenèse locale, nous les comparerons à celles des gisements bien étudiés des Alpes orientales pour situer ces phénomènes dans le temps.

D'une part, la minéralisation du Muschelkalk donne une limite inférieure certaine ; d'autre part, l'absence de minéralisation métasomatique magnésienne dans les assises postérieures au Trias n'est qu'un argument négatif (malgré l'abondance des calcaires à partir de l'époque liasique), mais il existe d'autres données. A l'intérieur du périmètre auquel il a été fait allusion précédemment, un filon de sidérose magnésienne (Oustelleguy) est bien connu et recoupe verticalement des conglomérats et grès psammitiques du Trias inférieur entièrement dépourvus de calcaire ([2]). Le substratum de ces formations détritiques est constitué par des schistes siluriens traversés par les épontes du filon dans son aval pendage. Or aucune minéralisation n'a été observée dans ce substratum schisteux.

Pour des gisements analogues, mais à une échelle plus vaste, des Alpes Orientales, les auteurs insistent sur la liaison absolue entre la magnésite et la sidérose, *minéraux congénères* qu'on trouve liés en toutes proportions moléculaires. Le rapport des rayons ioniques du Fe et Mg est 0,83/0,78 ([3]).

O. M. Friedrich ([4]) a discuté la question de l'apport magnésien. Pour lui, les massifs enfouis de roches vertes ont fourni la magnésie, par transformation en serpentine lors de circulations hydrothermales liées à des mouvements; ces

---

([2]) P. Lamare, *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 39, n° 196, 1938, p. 133-164.

([3]) H. Meixner, *Radex-Rundschau*, n° 78, 1953, p. 445.

([4]) *Radex-Rundschau*, n° 7, 1951, p. 281.

phénomènes se placent à une époque tardive du cycle alpin; ils sont post-orogéniques et non liés au métamorphisme régional ([5]).

Revenant aux Pyrénées, la localisation des magnésites basques dans la région même (Almandoz) où P. Lamare a décrit des venues ophitiques « d'épaisseurs inusitées » n'est sans doute pas fortuite ([6]). L'époque de la mise en place de ces roches vertes est maintenant bien précisée dans l'ensemble des Pyrénées; elle est comprise entre le Keuper et l'Hettangien ([7]).

En conclusion. — 1. Les magnésites des Pyrénées Occidentales ont une origine métasomatique. Elles remplacent localement des calcaires bien datés et d'un âge antérieur au Keuper;

2. La fracturation du tréfonds ordovicien a permis aux solutions minéralisatrices la métasomatose magnésienne de cette trame calcaire, dans un cycle où les grès du Trias, essentiellement siliceux, étaient eux-mêmes minéralisés en sidérose;

3. L'âge de la minéralisation est certainement post-Muschelkalk (peut-être infra-liasique), comme celui des roches vertes dont elle peut dériver.

L'existence d'un cycle de minéralisation tardif, dans les Pyrénées Occidentales, rejoint les conclusions que G. Guitard ([8]) a formulées, relatives à l'âge des sidéroses du Canigou (Pyrénées Orientales) à l'autre extrémité de la chaîne. C'est à un décalage dans le même sens par rapport à l'orogénie alpine que les géologues autrichiens ont conclu, pour les gisements de magnésite-sidérite-talc des Alpes Orientales.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de quelques sucres sur la croissance des prothalles de fougères.* Note de Mme **Germaine Hurel-Py**, présentée par M. Roger Heim.

Le sucre le plus favorable à la croissance des prothalles d'*Alsophila australis* est le saccharose. Viennent ensuite le glucose puis le maltose et le fructose. Ce dernier sucre produit encore une augmentation de croissance importante par rapport au milieu minéral, mais les jeunes prothalles ont toujours beaucoup de difficulté à s'y adapter.

Il a été établi antérieurement que le glucose, le fructose, le maltose ou le saccharose ajoutés à un milieu minéral permettent la croissance normale des colonies de prothalles de *Gymnogramme calomelanos*, et que le saccharose et le glucose ont même une action stimulante importante

---

([5]) W. Petrascheк, *Jahr Geol. Bund*, Vienne, 1945, p. 129-149; E. Clar, *C. R. 19e Congrès Géol., Alger*, sect. X, p. 83-120.

([6]) P. Lamare, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 1936 (thèse), p. 396.

([7]) J. P. Destombes, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, n° 3, 1946, p. 51.

([8]) *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, n° 9, 1954, p. 172.

sur cette croissance [1] dont l'optimum a lieu pour une concentration de 1 à 2 % de glucose et de 2 à 4 % de saccharose. L'action des glucides paraît donc être fonction de leur concentration moléculaire [2]. C'est pourquoi, pour étudier l'action comparative du glucose, du fructose, du saccharose et du maltose sur la croissance des colonies prothalliennes, les expériences ont été pratiquées de la façon suivante : des spores d'*Alsophila australis* mises à germer stérilement sur un milieu minéral sont transférées après un temps variable, sur le même milieu gélosé (le développement ultérieur étant meilleur dans ces conditions) additionné de glucose ou de fructose à la concentration de 1 %, de saccharose ou de maltose à la concentration de 2 %. Cette première transplantation nécessite une adaptation des jeunes prothalles et il y a toujours, même dans les conditions les plus favorables, un certain nombre de cultures qui meurent par suite de ce transfert. Celles qui survivent présentent, au contraire, une accélération de leur croissance. Pour estimer l'action des différents sucres il a été tenu compte :

A. du pourcentage de cultures qui survivent après le passage sur divers milieux sucrés; B. de l'augmentation de poids présentée par les cultures adaptées aux milieux sucrés.

A. *Action des différents sucres sur la reprise de la végétation.* — La reprise de la végétation est toujours beaucoup plus mauvaise sur le fructose que sur les autres sucres et même dans les conditions d'expériences, les germinations jeunes n'ont pas été capables de s'adapter au milieu fructosé. L'expérience 3 a été poursuivie pendant quatre repiquages successifs. La reprise de la végétation est approximativement la même sur les quatre sucres à partir du deuxième repiquage, ce qui met encore une fois en évidence le pouvoir d'adaptation important des prothalles de fougères.

TABLEAU I.

Reprise de la végétation en fonction du sucre ajouté au milieu.

La fraction correspond à $\frac{\text{Nombres de cultures vivantes}}{\text{Nombre total des cultures}}$.

Age des germinations.	Fructose.	Glucose.	Maltose.	Saccharose.
1. 2 mois et demi	$\frac{0}{22}$	$\frac{10}{22}$	$\frac{12}{23}$	$\frac{14}{21}$
2. 4 mois	$\frac{0}{21}$	$\frac{10}{23}$	$\frac{10}{22}$	$\frac{9}{22}$
3. 10 mois	$\frac{2}{11}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{3}{9}$	$\frac{7}{10}$
4. Cultures de 2 ans	$\frac{5}{12}$	$\frac{10}{12}$	$\frac{8}{12}$	$\frac{11}{12}$

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 356.

(2) *Rev. Gen. Bot.*, 57, 1950, p. 637.

Dans une deuxième série d'expériences, la reprise de végétation sur des milieux additionnés de diverses concentrations de fructose a été comparée à la reprise sur milieu minéral. Elle paraît être du même ordre, pour les faibles concentrations, mais plus mauvaise pour la concentration de 1 %.

TABLEAU II.

Reprise de la végétation en fonction du pour-cent de fructose.

0 %.	0,25 %.	0,50 %.	0,75 %.	1 %.
$\frac{6}{12}$	—	$\frac{0}{11}$	—	$\frac{0}{9}$
$\frac{5}{12}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{4}{12}$	—
—	$\frac{2}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{0}{10}$	$\frac{0}{8}$

B. *Valeur pondérale de la croissance en fonction du sucre ajouté dans le milieu.* — Les cultures adaptées aux divers milieux sucrés ont été pesées après trois à quatre mois de croissance. Leurs poids sont indiqués par le tableau III. Il montre que la croissance est nettement supérieure sur le saccharose et légèrement inférieure sur le fructose. Ces résultats demeurent semblables au deuxième repiquage :

TABLEAU III.

Age des germinations.	Fructose (mg).	Glucose (mg).	Maltose (mg).	Saccharose (mg).
2 mois et demi	—	344	117	437
4 mois	—	229	132	244
10 mois	261	307	290	413

Des germinations de 9 mois et demi transplantées sur du milieu minéral additionné de fructose à diverses concentrations ont donné comme poids moyens respectifs après 3 mois et demi de culture : 80 mg sur milieu minéral 137, 268 et 277 mg sur milieux renfermant 0,25, 0,50 et 0,75 % de fructose, ce qui indique une augmentation de la croissance pondérale en fonction de la quantité de sucre ajouté au milieu minéral. Le fructose a donc deux actions différentes sur les prothalles : alors qu'il défavorise la reprise de la végétation, il accélère la croissance des prothalles qui ont réussi à s'adapter à leur nouveau milieu. Ceci peut s'expliquer en supposant — soit que les jeunes germinations sont incapables d'élaborer le système enzymatique nécessaire à l'utilisation du glucose, — soit que cette élaboration demande un temps supérieur à celui pendant lequel les jeunes germinations, pauvres en substances de réserves et peu résistantes, peuvent subsister, — soit enfin que le fructose à la concentration de 1 % est toxique pour les jeunes germinations. Diverses expériences en cours semblent indiquer que la dernière hypothèse est la plus vraisemblable.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités histologiques des constituants du bois chez les Dégénériacées; leur rôle dans la phylogénie de cette famille.* Note (*) de

MM. **Robert Lemesle** et **Albert Duchaigne**, présentée par M. René Souèges.

Chez le *Degeneria*, les éléments du bois sclérifié forment souvent des files verticales effilées aux extrémités; chacune d'elles se compose de 4 à 8 cellules dont les faces sont munies de ponctuations aréolées souvent scalariformes. De telles files peuvent être appelées « pseudo-trachéides ». Cette particularité, jointe aux caractères des vaisseaux, permet de considérer le bois du *Degeneria* comme très primitif.

Le *Degeneria vitiensis*, arbre endémique des îles Fiji, a été découvert en 1941 par Degener qui le rattachait aux Magnoliacées. I. W. Bailey et A. C. Smith (1), qui ont décrit cette plante, estimaient que le genre *Degeneria*, membre du complexe ranalien, doit constituer le représentant unique de la famille des Dégénériacées. En ce qui concerne la nature du xylème, ces auteurs mentionnaient surtout : les vaisseaux souvent isolés de section polygonale, parfois ovoïde, leurs perforations scalariformes et les faces latérales à ponctuations du même type, puis les fibres pourvues de minuscules aréoles. Il restait à préciser la mensuration de ces éléments conducteurs ainsi que le nombre de barreaux de leurs perforations.

D'après nos observations personnelles, le diamètre des vaisseaux atteint ordinairement 40 à 75 μ. Le nombre de barreaux varie en général de 20 à 40; il peut se réduire à 15, mais aussi s'élever jusqu'à 50; jamais nous ne voyons de perforations simples. Les ponctuations scalariformes des faces latérales sont toujours aréolées. Par contre, les fibres se distinguent par la disparition presque complète des aréoles; aussi doit-on les considérer comme des fibres libriformes.

Fréquemment, les éléments du parenchyme ligneux sclérifié, vus en coupe longitudinale, forment des files verticales effilées aux extrémités; chacune de ces files se compose de quatre à huit cellules, de section transversale triangulaire, quadrangulaire ou pentagonale : toutes leurs faces sont munies de ponctuations aréolées le plus souvent fortement étirées, réalisant le type scalariforme. Par places, nous voyons aussi de semblables files de cellules qui diffèrent seulement par leurs ponctuations aréolées ovoïdes ou elliptiques; en ce cas, les fentes peuvent rester horizontales et parallèles entre elles, ou prendre une direction légèrement oblique et s'entrecroiser.

Ces files d'éléments de parenchyme sclérifié atteignent une longueur de 400 à 750 μ; tantôt elles restent accolées aux vaisseaux, tantôt elles en sont indépendantes. Elles se superposent souvent sur une grande hauteur et jouent certainement un rôle conducteur, d'autant plus que leurs parois transversales sont creusées de ponctuations simples.

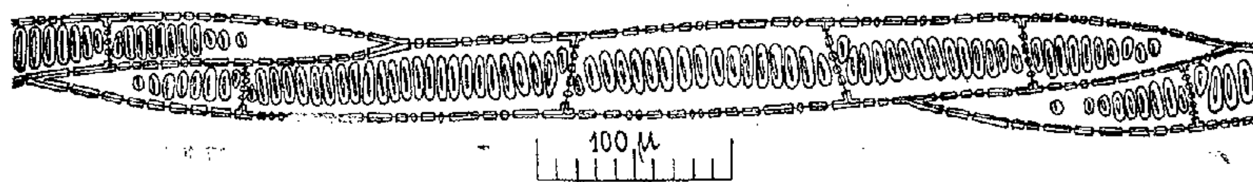
De telles files verticales d'éléments, toujours effilées à chaque extrémité, offrent la forme de trachéides à ponctuations aréolées; elles n'en diffèrent que par la présence de quelques cloisons. Aussi serons-nous d'avis de

---

(*) Séance du 28 février 1955.

(1) *J. Arnold Arboretum*, 23, 1942, p. 356-366.

désigner sous le terme de « pseudo-trachéides » ces curieuses files de parenchyme ligneux sclérifié. Cette particularité histologique doit être considérée comme très archaïque. La morphologie des vaisseaux vient confirmer cette assertion. Dans ce sens, nous invoquerons aussi le nœud foliaire pentalacunaire signalé par Bailey et Smith.



Degeneria vitiensis I. W. Bailey et A. C. Sm. — Pseudo-trachéide à ponctuation saréolées scalariformes.

Ces indications d'ordre structural vont se trouver en harmonie avec de remarquables caractères du gynécée et de l'androcée, mis en évidence par les deux auteurs précités, puis par B. G. L. Swamy ([2]) : les bords de la feuille carpellaire ne se soudent pas pendant la floraison et restent même séparés, au début, par une longue fente béante. Les zones stigmatifères occupent une large surface, recouvrant toute la région marginale recourbée du carpelle et se prolongeant vers l'intérieur jusqu'à proximité de chacune des deux rangées d'ovules. Les étamines présentent l'aspect d'écailles ovales oblongues, munies sur la face inférieure de quatre sacs polliniques. De telles particularités révèlent un degré très marqué de primitivité. On peut y joindre le grand nombre d'ovules, la polystémonie, les écailles staminales trifasciculées et les grains de pollen pourvus d'un seul sillon.

Les données de l'histologie concordent avec celles de la morphologie florale pour nous amener à placer les Dégénériacées, au point de vue phylogénétique, à côté des Magnoliacées dont elles représentent un type aberrant, ainsi que les Eupomatiacées et les Himantandracées.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la triéthylène-mélamine sur les plantules de* Pisum sativum *L.*; *essais de protection par la β-mercaptoéthylamine*. Note (*) de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Si la triéthylène-mélamine exerce bien, sur les plantules de Pois une action rappelant celle des « moutardes azotées », la β-mercaptoéthylamine se comporte différemment vis-à-vis de ces deux groupes de composés : capable de s'opposer aux effets toxiques des « moutardes azotées », elle se montre indifférente ou même aggravante vis-à-vis des effets de la triéthylène-mélamine.

L'emploi de la triéthylène-mélamine (2.4.6-triéthylène-imino 1.3.5-triazine ou T. E. M.) dans la thérapeutique palliative des lymphomes, des

([2]) *J. Arnold Arboretum*, 30, 1949, p. 10-39.

(*) Séance du 28 février 1955.

leucémies, de la maladie de Hodgkin, etc., résulte de considérations théoriques. Pensant que les « moutardes azotées » exerceraient leur action radiomimétique grâce à la formation d'ions éthylène-imoniums $-N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$, on entreprit, simultanément à Londres, à Manchester et à New-York, des recherches sur d'éventuelles propriétés radiomimétiques de composés synthétiques possédant de tels groupements et les résultats les plus encourageants furent obtenus avec la T.E.M., dont la molécule comprend trois radicaux éthylène-imine.

Nous avons montré antérieurement (¹) que l'amino-2-éthane thiol-1, dit β-mercaptoéthylamine, dont Bacq et Herve ont indiqué les propriétés radioprotectrices, est capable de s'opposer, chez les plantules de *Pisum sativum* L., aux effets toxiques des « moutardes azotées » et d'un de leurs dérivés oxydé à l'azote, la nitromine. Il nous a donc paru intéressant, après avoir étudié l'action exercée par la T.E.M. sur les plantules de Pois, de rechercher l'influence exercée sur cette action par la β-mercaptoéthylamine, les résultats obtenus étant susceptibles de fournir des indications quant à l'identité des mécanismes de l'action des « moutardes azotées » et de la T.E.M.

1. *Action de la T.E.M. sur les plantules de Pois.* — Des lots de 10 plantules ont été traités pendant 24 h avec des solutions de T.E.M. dans le liquide de Knop dilué au demi, aux concentrations de 10^{-4}, 10^{-5} et 10^{-6}. On a observé, dans tous les cas, une action inhibitrice sur l'allongement moyen des racines, comme le montrent les résultats suivants : Témoins : 55 %, 10^{-4} : 42 %, 10^{-5} : 44 %, 10^{-6} : 44 %. Les méristèmes des racines traitées par la solution à 10^{-4} ne renferment pratiquement plus de cinèses (par exemple, dans un méristème, 33 cinèses en tout, ainsi réparties : 21 prophases, 5 métaphases, 2 anaphases et 5 télophases); à 10^{-4}, au contraire, bien que l'activité mitotique soit nettement diminuée, les cinèses sont encore assez nombreuses; elles se déroulent presque toujours normalement et, seules, de très rares ana- ou télophases présentent des ponts chromosomiques. La T.E.M. exerce donc surtout, sur ce matériel, une action mitodépressive bien qu'elle soit capable, également, de provoquer des troubles chromosomiques.

2. *Essais de protection par la β-mercaptoéthylamine.* — Pour étudier l'influence exercée par la β-mercaptoéthylamine sur l'action toxique de la T.E.M., nous avons effectué des expériences parallèles à celles que nous avions faites antérieurement avec les « moutardes azotées ». Des plan-

(¹) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019-1026; *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 329 et 238, 1954, p. 1725.

tules de Pois de 20 à 30 mm, provenant de graines de même origine et mises à germer en même temps, ont été réparties en trois lots. Les plantules du premier lot ont été traitées par une solution de T.E.M., celles du second, par la solution de T.E.M. additionnée de β-mercaptoéthylamine à 5.10^{-4} et celles du troisième, par la solution de T.E.M. additionnée de β-mercaptoéthylamine à 10^{-3}. Des groupes de 10 plantules ont été retirés de chaque lot au bout de durées allant de 1 à 24 h et, après mesure de leurs longueurs, placés sur liquide de Knop au demi; toutes les plantules ont été de nouveau mesurées 24 h après le début de l'expérience et les allongements moyens de chaque groupe exprimés, pour faciliter les comparaisons, en pourcentages de l'allongement moyen d'un lot témoin n'ayant subi aucun traitement.

La T.E.M. a été utilisée aux concentrations de 10^{-4} et $1,5.10^{-4}$ qui exercent une action inhibitrice assez brutale, puis, devant les résultats obtenus, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences avec la concentration de 2.10^{-3}. Le tableau suivant indique les résultats obtenus. On constate que la β-mercaptoéthylamine n'influence pas l'action inhibitrice de la T.E.M. lorsque celle-ci est brutale et qu'elle l'aggrave souvent lorsqu'elle n'est que modérée.

Durée du traitement (h)...	1.	2.	3.	4.	6.	7.	24.
T. E. M. 10^{-4}	–	96	100	79	83	62	45
T. E. M. + mercaptoéthylamine 5.10^{-4}.	–	79	78	78	72	38	32
T. E. M. + mercaptoéthylamine 10^{-3}...	–	69	79	72	69	47	52
T. E. M. $1,5.10^{-4}$	–	107	102	92	100	81	29
T. E. M. + mercaptoéthylamiue 5.10^{-4}.	–	89	81	86	69	39	31
T. E. M. + mercaptoéthylamine 10^{-3}...	–	71	86	65	64	69	39
T. E. M. 2.10^{-3}	61	32	–	7	3	10	0
T. E. M. + mercaptoéthylamine 5.10^{-4}.	46	24	–	14	0	7	0
T. E. M. + mercaptoéthylamine 10^{-3}...	50	36	–	5	4	6	0

Nous avons également étudié l'influence du disulfure correspondant à la β-mercaptoéthylamine (cystinamine) à la concentration de 10^{-3} et celle-ci ne s'est pas montrée plus favorable.

Ces résultats, qui sont à rapprocher d'observations dans le même sens faites au cours d'essais sur la Souris ([2]), tendent à montrer que, contrairement à l'opinion courante, les mécanismes d'action de la triéthylènemélamine ne sont pas absolument superposables à ceux des « moutardes azotées ».

([2]) M. NADKARNI, E. GOLDENTHAL et P. SMITH, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Research*, 1, 1954, p. 34.

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Action de l'acide β-indol-acétique sur les noyaux quiescents au cours de la synthèse protidique (noyaux à eu-chromocentres).* Note de MM. **Maurice Hocquette, Bernard Gilbin** et **René Hutin**, présentée par M. Roger Heim.

L'un de nous (M. Hocquette), seul ou en collaboration avec d'autres cytologistes, a précédemment décrit la structure des noyaux des axes hypocotylés de courge et de haricot avant et pendant le jeûne et aussi au cours de la régénération cellulaire sous l'influence de solutions de glucides.

Un enrichissement en substance chromatique par rapport aux noyaux interphasiques des méristèmes s'effectue dans les noyaux quiescents des axes hypocotylés et se manifeste aussi après le jeûne — qui entraîne une diminution considérable des amas chromatiques — en présence de glucides par l'apparition dans l'enchylème nucléaire d'un très grand nombre de condensations chromophiles. La régénération du noyau s'accompagne ainsi d'une multiplication et d'une augmentation de volume des granulations chromatiques, résultat d'une synthèse protidique intense au niveau d'amas qui offrent les mêmes réactions microchimiques que les eu-chromocentres. Toutes les granulations doivent être considérées comme des lieux de concentration d'acides nucléiques qui interviennent dans les synthèses. L'addition d'acide folique aux solutions de glucides accentue encore le phénomène, les noyaux deviennent volumineux et plus chargés de granulations; d'autre part des amitoses se produisent.

Ajouté aux glucides, l'acide β-indolacétique provoque — expériences sur des axes hypocotylés de courge et de radis — une stricte localisation de la substance chromophile à des masses eu-chromocentriques en nombre qui ne dépasse jamais $2n$. Elles s'allongent et certaines prennent l'allure des courts et épais filaments qui naissent tout au commencement de la prophase par chromatisation progressive de part et d'autre de la région médiane d'un chromosome.

L'action simultanée de l'acide β-indolacétique et de l'acide folique détermine à la fois des figures nucléaires de début de prophase et des amitoses, simples fragmentations nucléaires qui répartissent les masses chromatiques dans les petits noyaux formés : chacun d'eux ne renferme qu'une fraction des masses existant dans le noyau originel.

La concentration d'acides nucléiques au niveau de régions correspondant aux eu-chromocentres est donc provoquée par l'acide β-indolacétique qui donne aux noyaux quiescents l'aspect interphasique ou précurseur d'une prophase. Les surfaces de synthèses sont augmentées mais localisées, concentrées, au lieu d'être distribuées en de nombreux points indéterminés

de l'enchylème nucléaire. L'amitose n'amène pas une multiplication de ces masses qui sont simplement réparties dans les fragments nucléaires. Il n'y a pas de rapprochement possible entre ces processus et une division nucléaire en préparation bien que l'aspect nucléaire puisse être dans ce cas confondu avec un stade prémonitoire de mitose.

D'autre part, l'augmentation considérable des amas chromatiques dans un noyau quiescent ne peut en aucune façon, du fait de ces observations, être attribuée à des phénomènes d'endomitose qui mèneraient à une polyploïdie : la garniture chromosomique n'est pas modifiée; d'ailleurs, comme cela a été précédemment précisé, le taux d'acide désoxyribonucléique est constant pendant toutes les modifications morphologiques du noyau quiescent.

Enfin, puisque tous les phénomènes décrits se produisent sous des influences diverses pour une même plante et dans un organe déterminé, on ne peut interpréter les eu-chromocentres en nombre inférieur ou supérieur à $2n$ comme résultant uniquement d'une fusion de régions hétérochromatiques provenant de chromosomes différents ou de l'existence de plusieurs régions hétérochromatiques par chromosome.

Les aspects divers d'un noyau quiescent ne doivent donc être considérés que comme des variations en relation avec le métabolisme cellulaire dans les cellules pauvres en auxines.

BIOMÉTRIE VÉGÉTALE. — *Variabilité et croissance des coléoptiles de blé.*

Note de M. **Jacques Ricard**, présentée par M. Roger Heim.

L'épaisseur et la longueur des coléoptiles de blé sont plus variables au début qu'à la fin de la croissance de ceux-ci. La variabilité (exprimée par le coefficient de variation) des coléoptiles, en longueur et en épaisseur, est liée à leur vitesse de croissance relative.

Dans un travail précédent [1], nous avions mis en évidence l'existence d'une différence de variabilité, chez les plantules de blé, entre le coléoptile et les racines. Nous nous proposons d'étudier ici l'évolution de la variabilité en longueur et en épaisseur des coléoptiles de blé au cours de la croissance de ces derniers.

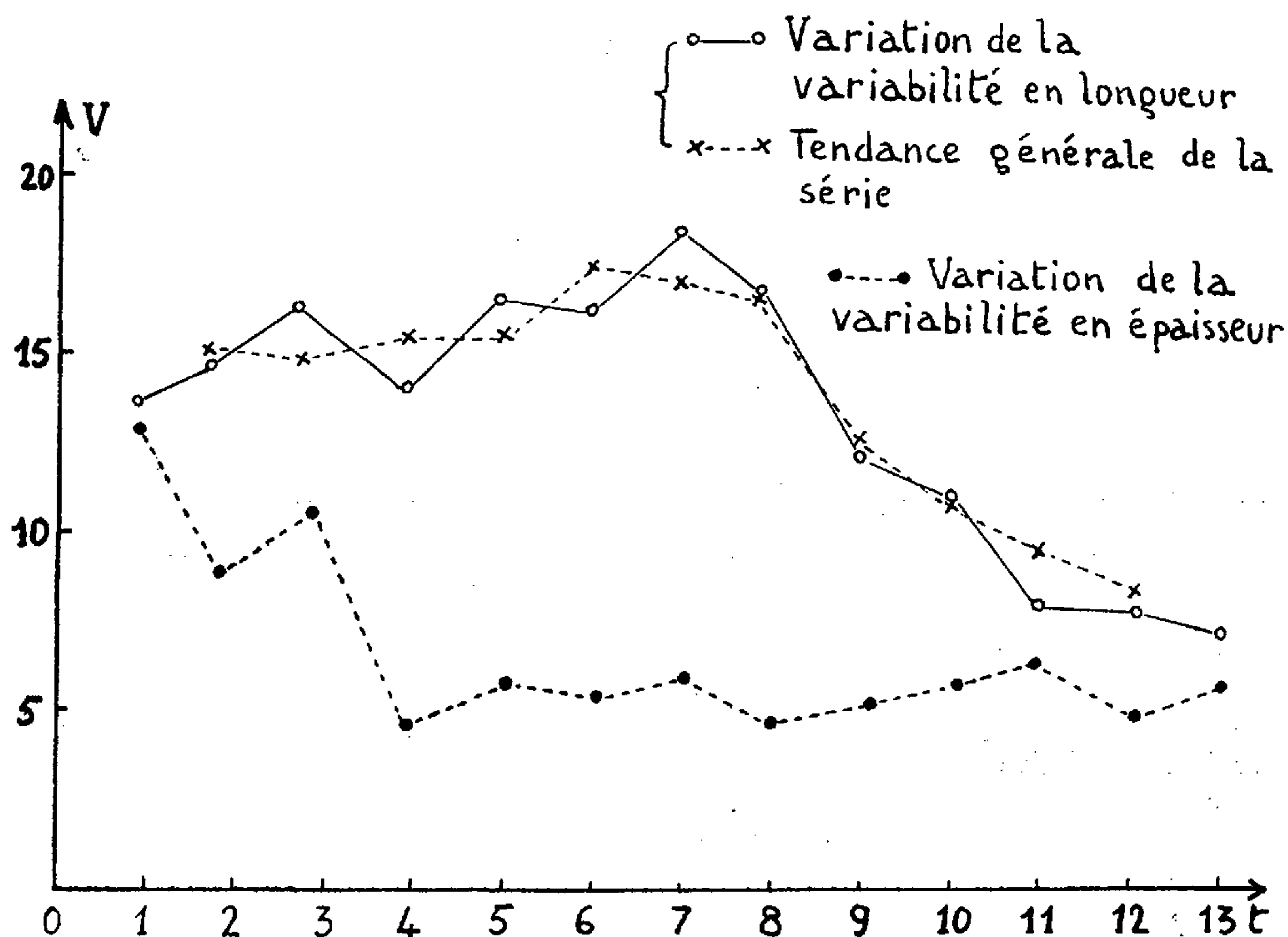
Le matériel d'étude utilisé est fourni par le blé sélectionné Vilmorin 23, dont la germination et la croissance se font dans des conditions expérimentales déjà décrites. Les mesures sont faites au moyen d'une règle graduée ou d'un micromètre oculaire. La variabilité est mesurée par le coefficient de variation de Pearson.

---

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 647.

L'utilisation de cette méthode statistique permet de mettre en évidence, au début de la croissance, 12 h après la mise en contact des graines et de l'eau ($t = 1$), une variabilité identique de la longueur et de l'épaisseur des coléoptiles. Puis, alors que la variabilité en longueur subit des oscillations de part et d'autre d'une ligne horizontale ou faiblement ascendante ([2]), la variabilité en épaisseur tombe très rapidement, à partir du temps $t = 3$ (36e heure après la mise en contact des graines et de l'eau), à des valeurs très faibles (de l'ordre de 5 %) et se maintient sensiblement constante durant la suite de la croissance.

Cette différence de variabilité entre longueur et épaisseur des coléoptiles peut être observée chez divers organes (tiges et racines) d'autres plantules d'Angiospermes (pois, lentilles). Au delà, cependant, du temps $t = 8$



(100e heure environ après la mise en contact des graines et de l'eau), la variabilité en longueur des coléoptiles décroît rapidement pour atteindre, en fin d'expérience, des valeurs voisines de celles déterminées pour la variabilité en épaisseur.

([2]) En Statistique, une telle courbe représente une « série stationnaire », et la ligne, déterminée par le calcul d'une « moyenne mobile simple » de trois termes, est la « tendance générale » de la série. Ses valeurs augmentent légèrement au début de la croissance, mais cette augmentation n'est pas significative.

Les coléoptiles s'accroissent d'abord par multiplication, puis par élongation cellulaire, et la variabilité en longueur n'augmentant que peu, au cours de nos expériences, il semble que cette dernière puisse être considérée comme peu liée à la nature du processus de croissance (multiplication ou élongation cellulaire) des coléoptiles.

Par contre, et ceci est vraisemblablement généralisable, la variabilité en longueur et en épaisseur de ces organes est liée à leur vitesse de croissance relative $(1/x)(dx/dt)$ [3], et c'est une diminution de la vitesse de croissance relative en longueur, en fin de croissance, et en épaisseur au début de celle-ci, qui explique la diminution des variabilités, traduite sur le graphique ci-contre.

Ainsi, la différence de variabilité, que l'on peut noter entre la longueur et l'épaisseur des coléoptiles de blé, dépend uniquement des différences de vitesses de croissance relative de ces organes, en longueur et en épaisseur. Lorsque ces deux vitesses de croissance relative sont égales (au début et en fin de croissance), les variabilités deviennent, à leur tour, égales.

BOTANIQUE. — *Sur la pentamérie des dicycles floraux.*
Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

Le calice du Rocouyer (*Bixa orellana*) est typiquement pentamère et quinconcial. Pourtant, une coupe de l'axe floral, au niveau de l'insertion des sépales (*fig.* 1), montre que ceux-ci devraient être au nombre de six : ce calice pentamère est donc en réalité hexamère, avec sixième pièce virtuelle. Cette observation, faite au laboratoire d'Adiopodoumé (Côte-d'Ivoire), et jointe à beaucoup d'autres, m'a conduit aux remarques suivantes :

1. Dans la majorité des cas, les prétendus cycles floraux pentamères (5 S, 5 P, etc...) semblent être plutôt des *dicycles*, formés par la condensation plus ou moins totale de *deux cycles élémentaires décussés*, l'un dimère, l'autre trimère ($5 = 2 + 3$, ou $3 + 2$) qui, particulièrement distincts dans le calice des *Helianthemum* (2 petits S + 3 grands), le sont encore dans les autres calices ou corolles quinconciaux (*cf. fig.* 7 : calice des Sapindales), mais ne le sont plus quand une condensation totale a conduit aux structures valvaire ou tordue.

2. Le calice du *Cassia hirsuta* (*fig.* 2; Adiopodoumé) montre qu'un dicycle pentamère ($2 + 3$) peut dériver d'un dicycle tétramère ($2 + 2$) par *addition* d'une cinquième pièce ($2 + 2 + 1 = 2 + 3$), ici très nette. Mais d'autre part j'ai observé un *Ornithogalum* horticole (*fig.* 3) dont les fleurs, les unes norma-

(3) Nos résultats obtenus sur les plantules confirment, dans un certain sens, l'interprétation de Porter (1895) des relations entre variabilité et croissance dans le règne animal.

lement hexamères (3 + 3), d'autres pentamères (3 + 2), ou même tétramères (2 + 2), prouvaient que des dicycles pentamères, puis tétramères, peuvent dériver de dicycles hexamères par la *virtualisation* d'une ou deux pièces. Ainsi, la pentamérie s'insère entre la tétra- et l'hexamérie, dans des séries, soit *progressives* (additions), soit *régressives* (virtualisations).

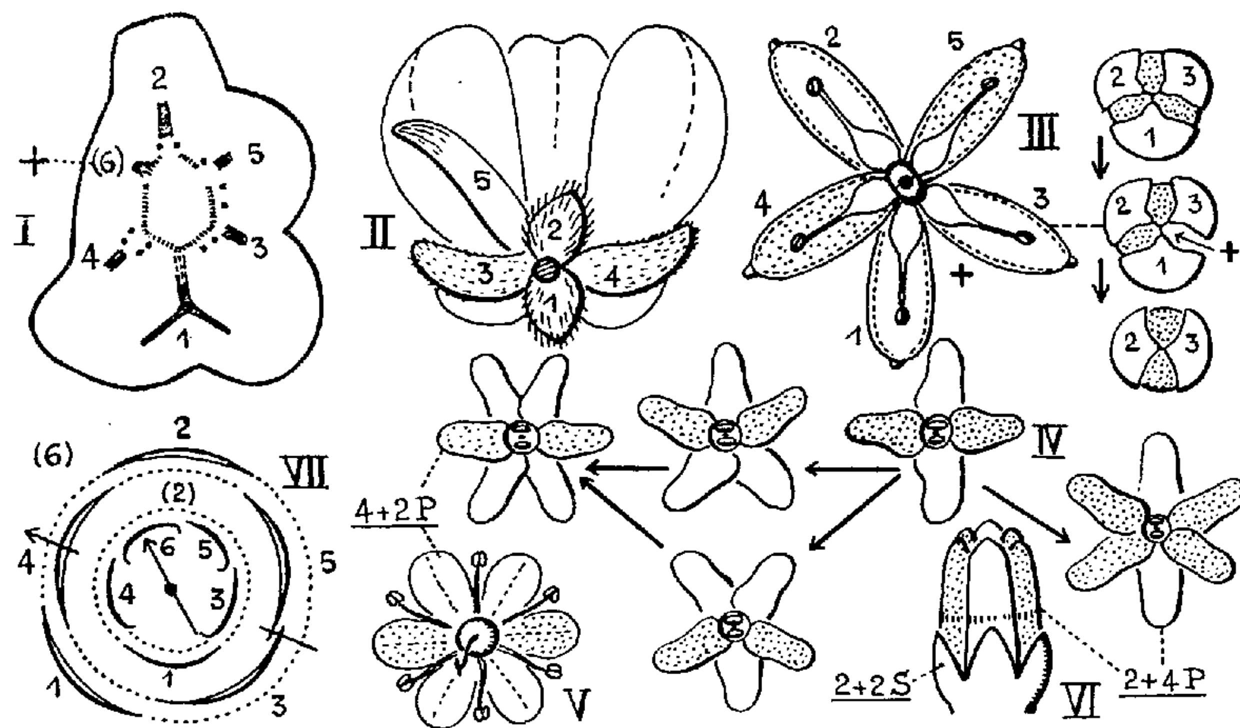


Fig. I à VII. — Dicycles pentamères. *Bixa orellana* (I), *Cassia hirsuta* (II), un *Ornithogalum* aberrant (III), *Jasminum nudiflorum* (IV), *Tectona grandis* (V), *Gaertnera paniculata* (VI) les Sapindales (VI). Explications dans le texte. En III, les trois fleurs de droite sont en bouton; de III à VI, les pièces du cycle élémentaire interne ont été conventionnellement marquées par un pointillé; pour toutes les figures, la disposition morphologique a été adoptée.

3. Cet *Ornithogalum* montre une pentamérie (3 + 2) en rapport avec une *hexamérie de formule* 3 + 3. La corolle du *Jasminum nudiflorum* (*fig.* 4), qui est en principe un dicycle tétramère (formule florale : 2 + 2 S, 2 + 2 P, 2 E, 2 C) permet de constater, par certaines de ses multiples variantes, que la pentamérie (3 + 2, ou 2 + 3) peut aussi être en rapport avec une *hexamérie de formule* 4 + 2, ou 2 + 4, dérivée de la tétramérie (2 + 2) par l'addition de deux pièces au même cycle élémentaire. La pentamérie peut donc se situer dans une série (*progressive* ou *régressive*) dont le terme le plus complexe est, soit *isomère* (3 + 3), soit *hétéromère* (4 + 2, ou 2 + 4).

4. Cela constaté, la figure 1 montre que le calice du *Bixa* est un dicycle pentamère quinconcial *régressif* (sixième pièce virtualisée), dérivé d'un dicycle hexamère *hétéromère* (2 + 4 = premier cycle élémentaire formé par S_1 et S_2, le second par S_3, S_4, S_5 et S_6, ce dernier virtuel). Comme on retrouve aussi l'hexamérie hétéromère dans des corolles du *Tectona grandis* (Verbénacée, *fig.* V; C. d'Ivoire) et du *Gaertnera paniculata* (Rubiacée ou Loganiacée (?), *fig.* VI; *id.*), on doit admettre que cette disposition, comme structure ancestrale ou comme tendance évolutive, a dû jouer un rôle considérable dans l'évolution florale des Dicotylédones.

5. Ce qui vient d'être dit permet de comprendre (du moins pour une partie

des cas, et en dehors des déformations contortéennes) pourquoi tous les dicycles pentamères n'ont pas même structure, et en particulier pourquoi, si souvent, à un calice quinconcial succède une corolle de type différent. Ainsi, chez les Sapindales (*fig.* VII), au calice quinconcial, à symétrie oblique « vochysienne », fait suite une corolle cochléaire, à symétrie oblique « malpighienne » : l'un et l'autre peuvent cependant peut-être se rattacher, comme le calice du *Bixa*, à l'hexamérie hétéromère $2+4$ (avec premier cycle médian), mais c'est la sixième pièce qui est virtuelle dans le calice (ou condensée avec la quatrième), et la seconde dans la corolle.

6. Tout cela permet aussi d'interpréter la célèbre *règle d'alternance*. En principe, elle ne s'applique qu'aux cycles élémentaires : s'ils demeurent isomères et tous présents, ils sont régulièrement décussés. Au contraire, deux dicycles successifs de même structure n'alternent pas, puisque la disposition du second répète celle du premier : c'est sans doute pourquoi, dans la figure 3, et aussi chez les Chénopodiacées, etc., les étamines sont superposées aux pièces du périanthe, et pareillement, chez les *Ternstrœmia*, les $2+3$ P aux $2+3$ S (diagramme du *Traité* de Le Maout et Decaisne, p. 349). Mais deux dicycles successifs de constitutions différentes peuvent parfaitement alterner (*fig.* 7) : c'est même là le cas de beaucoup le plus fréquent, probablement parce qu'il réalise, biologiquement, la disposition la mieux équilibrée, ou la plus favorable.

BOTANIQUE. — *Remarques sur la périgynie des fleurs d'*Eschscholtzia californica *Cham.* (*Papavéracées*). Note de M. **Gaston Bersillon**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude de l'ontogénie florale montre que la périgynie est, chez *Eschscholtzia*, un caractère tardivement acquis au cours du développement de la fleur. Cette étude permet, en outre, de suivre la formation des faisceaux décurrents qui desservent le pistil ; elle ne laisse subsister aucun doute sur la nature de la coupe florale qui est d'origine réceptaculaire.

Dans la fleur d'*Eschscholtzia californica* Cham., l'ovaire est fixé au fond d'une coupe conique sur les bords de laquelle sont insérées les autres pièces florales. Cette coupe mérite le nom de conceptacle.

De nombreux faisceaux libéro-ligneux, desservant les pièces florales, sillonnent la paroi du conceptacle (*fig.* 1). La plupart d'entre eux ont une position et une orientation banales, mais ceux qui desservent le pistil ont un trajet remarquable. Ils se détachent de l'ensemble vasculaire à mi-hauteur de la coupe, plongent brusquement vers le bas, atteignent le fond du conceptacle et là, se redressant soudainement, s'engagent enfin dans les placentas et dans les valves. Dans leur partie *décurrente*, ces faisceaux ont une orientation inverse (leur xylème est tourné vers l'extérieur).

Or la formation du conceptacle est très tardive et n'a lieu que pendant

la dernière étape de l'ontogénie florale. A l'origine du développement, les sépales enveloppent un apex volumineux et saillant (*fig.* 2) sur lequel se façonnent ensuite les primordiums des pétales, des étamines et du pistil (*fig.* 4). A ce stade, la fleur d'*Eschscholtzia californica* est encore en tous points semblable à celle de n'importe quelle autre espèce d'une tribu voisine, où l'hypogynie est la règle. Mais alors se déclenche une croissance torale très active ayant son siège sur le pourtour du réceptacle : dans cette région, tous les tissus participent à la croissance depuis la surface du réceptacle jusqu'à la région périphérique de la moelle; ainsi se trouve façonnée la coupe qui devient de plus en plus creuse (*fig.* 6).

Un tel développement diffère profondément de celui que l'on observe

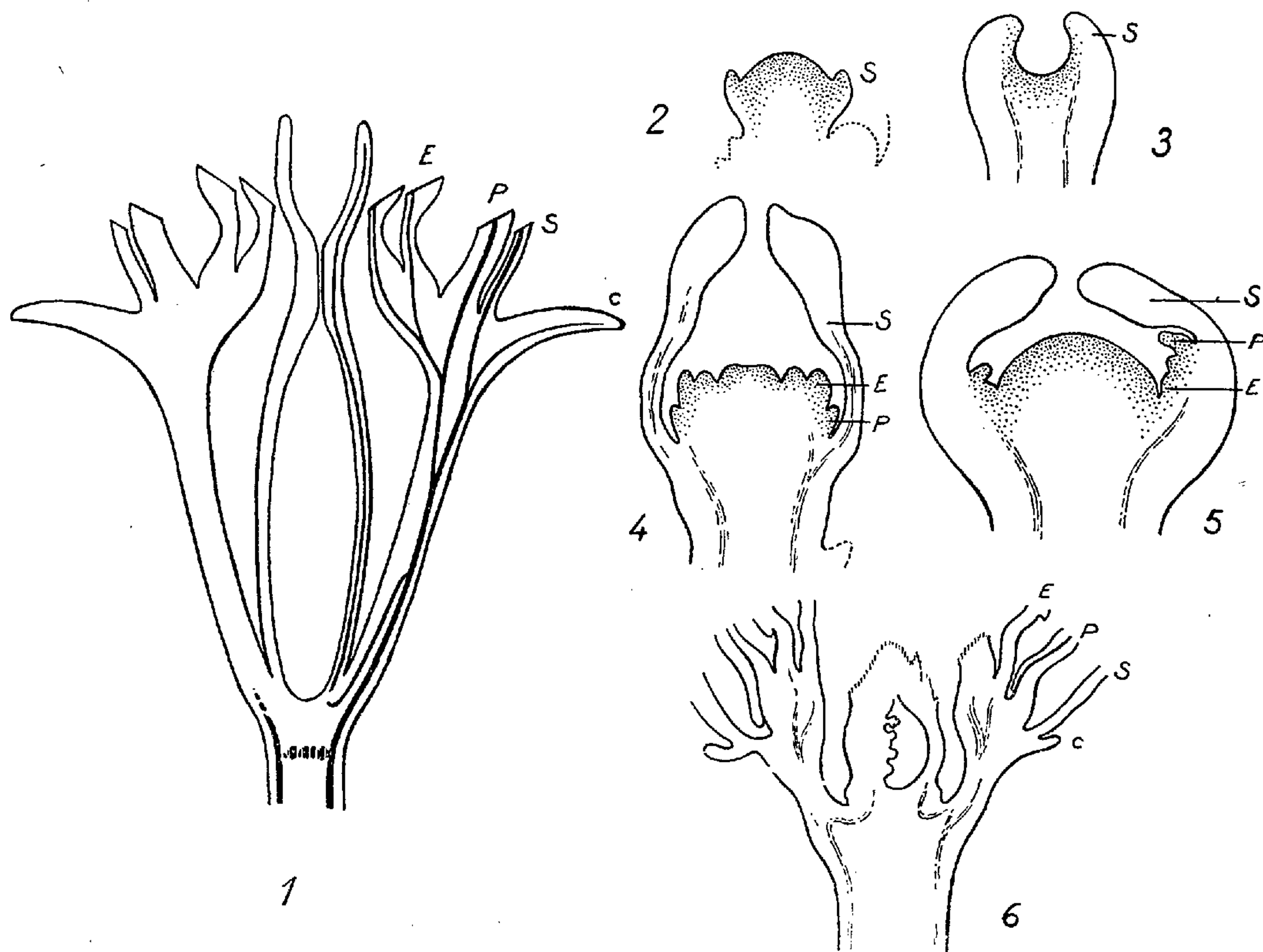


Fig. 1. — Coupe longitudinale de la fleur épanouie d'*Eschscholtzia californica* Cham. Figure demi-schématique : le trajet des faisceaux est en partie reconstitué d'après l'examen de coupes transversales sériées (× 6,5).

Fig. 2 et 4. — Deux stades successifs du développement de la fleur d'*E. californica*. Coupes longitudinales (× 35).

Fig. 3 et 5. — Aspects du développement des fleurs périgynes chez les Rosacées. Coupes longitudinales; dessins réalisés d'après les microphotographies publiées par Grégoire (1938). 4, *Spiræa ulmaria*; 5, *Rubus fruticosus*.

Fig. 6. — Formation du conceptacle chez *Eschscholtzia californica*; observer la déviation caractéristique des cordons procambiaux destinés au pistil. Coupe longitudinale (× 15). E : étamines; P : pétales; S : sépales; c : collerette.

(Grégoire, 1938) chez les Rosacées. Là, le réceptacle se déprime à sa partie supérieure avant même qu'apparaisse aucun primordium correspondant à une pièce florale; puis, les jeunes sépales (*fig.* 3) surplombent une cuvette dont le fond et les flancs sont occupés par un méristème qui engendrera les autres pièces florales (*fig.* 5).

Cette comparaison montre comment la périgynie peut résulter, selon les cas, d'une marche très différente de l'ontogenèse.

L'étude ontogénique explique la décurrence des faisceaux qui desservent le pistil. Lorsque ces faisceaux apparaissent sous forme de cordons procambiaux, leur trajet est normal et régulièrement ascendant. Puis, lors de la poussée du conceptacle, la croissance des tissus dévie le cours de ces cordons procambiaux (*fig.* 6); elle les contraint à décrire une courbe convexe vers le haut. Ainsi amorcée, cette courbe s'allonge de plus en plus avec l'âge sans que ses branches s'écartent beaucoup. On comprend sans peine que la disposition des tissus conducteurs soit inversée sur la branche adaxiale de la courbe (partie décurrente du faisceau proprement dite).

Quelle est la véritable nature de la coupe florale ? Certains, comme Van Tieghem et Lignier, soutiennent que cette coupe est de nature foliaire et qu'elle est formée par la concrescence des pièces florales (sépales, pétales et étamines). D'autres, au contraire (Payer, Eichler, Fedde, Bugnon) considèrent qu'elle est de nature axiale et résulte d'une croissance particulière du réceptacle. Les interprétations sont donc diverses et contradictoires. Or, l'existence des faisceaux décurrents qui desservent le pistil et, plus encore, leur mode de formation sont autant de caractères qui jusqu'ici — autant que je sache — étaient passés inaperçus; leur connaissance éclaire le problème d'un jour nouveau. Il est hors de doute que les pièces florales apparaissent comme dans une fleur hypogyne et que la coupe ne saurait être interprétée comme le résultat de leur concrescence; en outre la prolifération cellulaire qui engendre la coupe a des origines profondes, puisqu'elle provoque la déviation des faisceaux destinés au pistil. Donc la coupe a la valeur d'un réceptacle.

BOTANIQUE. — *L'ochréa et ses variations chez le* Polygonum Fagopyrum.

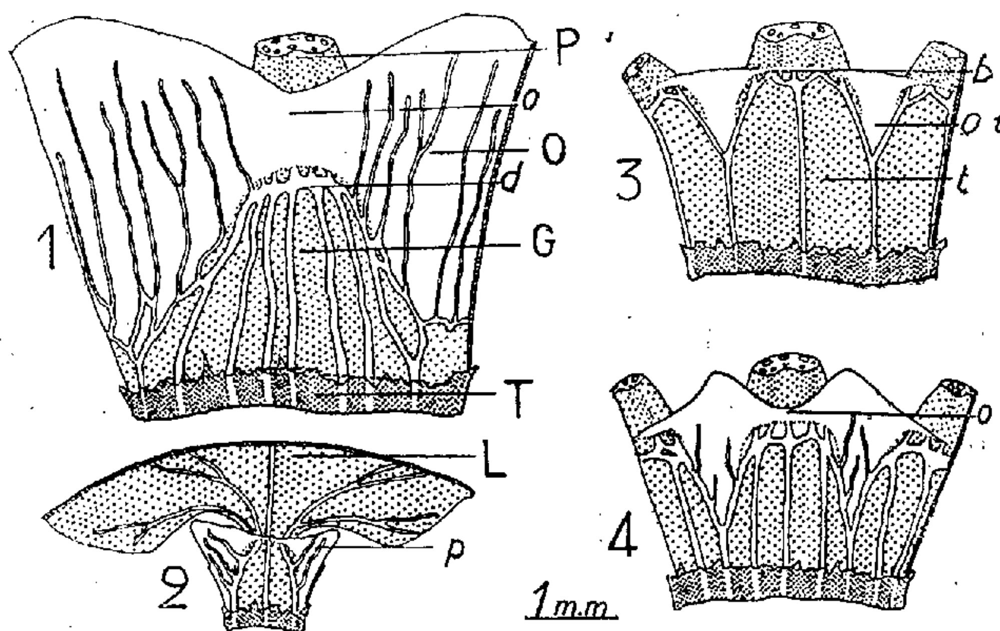
Note de Mlle **Yvonne Jacquetty**, présentée par M. Raoul Combes.

Les divers types foliaires rencontrés chez le *Polygonum Fagopyrum* comportent une ochréa plus ou moins développée.

L'ochréa, expansion de la base foliaire, engainant complètement la tige au-dessus de l'insertion foliaire, se rencontre dans un certain nombre de familles de Dicotylédones; elle est en particulier un caractère presque général des Polygonacées. Mais si elle présente des variations importantes

à travers les Dicotylédones, ou dans la famille des Polygonacées, ou même chez un individu donné, par exemple, chez un *Polygonum Fagopyrum* L., l'ochréa offre des caractères différents de forme et de structure suivant la position des feuilles étudiées : feuilles caulinaires normalement isolées; feuilles préforales ou bractées; cotylédons qui ont la particularité d'être les premières feuilles formées et d'être opposés l'un à l'autre.

La forme la plus parfaite de l'ochréa est réalisée dans les feuilles caulinaires (*fig.* 1) où l'on peut distinguer quatre parties : limbe, pétiole P, gaine G et ochréa O. Le pétiole, de section ovale, s'aplatit progressivement et se prolonge par la gaine dont l'insertion sur la tige forme un mince croissant où les deux pointes se rejoignent. La délimitation entre pétiole et gaine est nettement marquée par l'existence d'un arc de faisceaux cribro vasculaires transversaux, assez improprement appelé diaphragme vasculaire, *d*, par Colomb [1]. La face interne est largement lacuneuse et son épiderme porte des poils pluricellulaires probablement sécréteurs du mucilage contenu dans la gaine.



Base des diverses feuilles de *Polygonum fagopyrum*. — L'ochréa O en blanc et la gaine G en pointillé, ont été fendues longitudinalement et étalées dans un plan. En pointillé serré la tige arrachée; 1.— Feuilles caulinaires; P, pétiole; O, ochréa; G, gaine; T, tige; *o*, lame intrapétiolaire de l'ochréa; *d*, diaphragme vasculaire; 2. — Feuilles préflorales (L, limbe; *p*, pointe); 3. — Cotylédons (*b*, bourrelet; *o.i*, ochréa intercotylédonaire; *t*, tube cotylédonaire); 4. — Feuilles opposées (*o*, lame intrapétiolaire).

Les feuilles préflorales (*fig.* 2) sont comparables aux feuilles caulinaires, mais leur gaine est plus courte et leur pétiole rudimentaire. Cette gaine ne présente pas de diaphragme vasculaire : les deux faisceaux latéraux s'inclinent vers le faisceau médian, mais l'arc ne se ferme pas et ils divergent pour s'épanouir dans le limbe L.

Les cotylédons (*fig.* 3) prolongent l'hypocotyle par leurs bases soudées en un tube *t*. Chacun des deux faisceaux intercotylédonaires donne nais-

(1) *Ann. Sc. Nat.* (*Bot.*), 7e série, 6, 1887, p. 171.

sance à deux faisceaux cotylédonaires latéraux qui se courbent vers le faisceau médian de chaque cotylédon et contribuent à la réalisation d'un diaphragme. Ce tube cotylédonaire est particulièrement lacuneux. La disposition réalisée normalement à la base des cotylédons se retrouve, avec un plus grand nombre de faisceaux, dans les cas anormaux (*fig.* 4) où font suite aux cotylédons deux feuilles opposées et décussées par rapport à eux.

L'ochréa O, dans les feuilles caulinaires, constitue un manchon de 5 à 10 mm au travers duquel, sur une plante adulte, passe l'entre-nœud supérieur de la tige; elle s'insère du diaphragme au nœud sur chaque bord libre de la gaine, puis se ferme à l'avant du pétiole, y présentant d'une façon constante une encoche. Sur la face opposée elle se termine soit par une seule pointe, soit par deux. C'est une lame faiblement chlorophyllienne. Épaisse de quatre cellules à la base, elle n'en comporte que deux à son bord supérieur. A l'exception d'une étroite partie située à l'aisselle du pétiole *o*, l'ochréa est parcourue par des faisceaux verticaux, de faible calibre, qui ne proviennent pas de la tige mais des faisceaux latéraux de la gaine. La croissance de l'ochréa est terminale : les cellules du bord supérieur, petites et méristématiques, se divisent, alors que les cellules de la base ont triplé de longueur et se sont différenciées.

L'ochréa des feuilles préflorales est comparable à celle des feuilles caulinaires. Toutefois elle est moins développée à l'aisselle du pétiole et ses ailes forment chacune une pointe. Pour les cotylédons, l'ochréa est la mince membrane tendue entre les bases des pétioles. Elle n'est plus, à l'aisselle des pétioles, qu'une sorte de bourrelet *b* qui se raccorde latéralement aux ochréas intercotylédonaires. Ainsi l'ochréa doit ses particularités à l'opposition des cotylédons, à son manque de faisceaux et de croissance terminale. Analogue à celle des cotylédons, dans le cas rare de deux feuilles opposées, l'ochréa s'insère latéralement sur les bords des gaines et développe des pointes qui sont vascularisées. Elle passe à l'avant des pétioles au-dessus des diaphragmes, constituant même en ce point une lame interpétiolaire *o*, comme chez les feuilles caulinaires.

En conclusion, plus ou moins développée chez toutes les feuilles, l'ochréa s'insère sur les bords libres des gaines et se continue plus ou moins importante sur la base des pétioles; elle se distingue de la gaine par sa faible épaisseur, par sa nature membraneuse, par sa vascularisation faite de dérivés vasculaires des faisceaux latéraux de la gaine. Ces vaisseaux n'existent pas toujours et partout, la croissance de l'ochrée ne semble pas induite, comme l'a envisagé Mitra [2] par le développement des vaisseaux.

---

(2) *J. Ind. Bot. Soc.*, 24, 1945, p. 191.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'huile essentielle des fleurs de* Loiseleuria procumbens *Desv.* (*Éricacées*). Note de M. **René Salgues**, présentée par M. Marcel Delépine.

Loiseleuria (*Azalea*) *procumbens* Desv., éricacée montagnarde, contient, à côté de la choline, un hétéroside à hydroquinone, l'arbutoside, avec de faibles quantités de méthylarbutoside. Les fleurs donnent 0,31 % d'une essence constituée par environ 80 % d'éthers (acétate de benzyle et anthranilate de méthyle) et 10 % d'alcools (*d*-linalol).

L'Éricacée sous-arbustive, *Loiseleuria procumbens* Desv. appartient aux zones moyennes des régions alpines et pyrénéennes. Dans les landes acidophiles de l'étage alpin des Pyrénées orientales, Braun-Blanquet a individualisé un *Loiseleurieto-Cetrarietum.*

La plante n'avait pas encore été étudiée chimiquement. Nos investigations ont porté sur des matériaux recueillis aux limites altitudinales silvatiques supérieures du Carlitte, dans les Pyrénées méditerranéennes, et d'Arosa, dans la région des Grisons. Les parties vertes contiennent un hétéroside dominant, à aglycone diphénol, l'arbutoside, donnant à l'hydrolyse du glucose et de l'hydroquinone, avec de petites quantités de méthylarbutoside, aisément séparable par la combinaison kalique de l'hydroxyle libéré de l'arbutoside. La plante contient 0,43 %, en moyenne, d'hétéroside total, le maximum s'observant au moment de l'anthèse. Il existe aussi de la choline à très faible pourcentage dans les parties aériennes mais bien plus abondante dans les racines. Si pour celles-ci, la teneur en choline varie peu, la présence en est inconstante pour les organes verts. Les empiriques ont d'ailleurs reconnu la valeur thérapeutique fidèle des feuilles comme diurétiques, antalgiques et antiputrides dans les cystites, et des vertus discutables comme vaso-dilatateur et hypoazotémiant, alors qu'elles sont couramment admises pour les racines.

Les fleurs petites, d'un rose vif, sont très parfumées. Elles contiennent une anthocyanidine du type pélargonidol, et une huile essentielle dont voici les caractéristiques de l'absolue d'enfleurage : Densité : 0,9782; Pouvoir rotatoire : $+ 3^{\circ} 20'$; Indice de réfraction : 1,4832; Les indices d'éther sont 252-266 et d'acide 6,1, en moyenne.

Calculé en acétate de benzyle, le pourcentage d'éthers s'échelonne entre 69 et 74, avec de très faibles traces d'anthranilate de méthyle; 1,4 d'indol; 10 % de *d*-linalol; 1 % d'eugénol. Un certain nombre d'échantillons ont montré la présence de petites quantités de fénone. Les fleurs contiennent 0,31 % d'huile essentielle.

Les fruits immatures, capsule subglobuleuse glabre inodore, sont consommés par les Vertébrés les plus divers, comme d'ailleurs les feuilles

sont broutées. Nous avons trouvé les fruits dans le ventricule succenturié de Bartavelles, de Lagopèdes et de Tétras lyre, mais rarement en mélange avec des baies aussi nettement alimentaires que le sont les myrtilles, les baies de canche, les chatons de noisetier. De même, c'est tout à fait épisodiquement, malgré le grand nombre de protocoles nécropsiques, que nous avons trouvé des fragments de rameaux de *Loiseleuria* dans la panse des Chamois et Izards. Il semblerait donc que le végétal ne serait pas considéré comme nourriture habituelle, plutôt comme un apport thérapeutique ni nutritif ni d'épargne, au même titre que les bourgeons de Saule le sont dans l'alimentation des Cervidés. La présence constante d'arbutoside, intermittente de choline, justifierait cette manière de voir. J'opérerai un rapprochement avec ce que j'ai observé jadis à Chypre, où les feuilles d'*Arbutus andrachne* sont consommées sans régularité par les Chèvres et les baies, par les Bartavelles.

Or, *Arbutus andrachne*, comme *Loiseleuria procumbens*, contient aussi à la fois de l'arbutoside et de la choline.

La localisation de l'arbutoside chez *Loiseleuria procumbens* est majeure pour le liber externe et les rayons médullaires de la tige; elle est abondante dans l'épiderme, dans le mésophylle et dans les assises palissadiques de la feuille.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les constituants flavoniques des feuilles de merisier* (Prunus avium). Note de M[me] **Suzanne Langlois-Platel** et **Charles Mentzer**, transmise par M. Maurice Javillier.

La chromatographie de partage sur papier a permis de mettre en évidence, dans les extraits de feuilles de merisier la quercétine, constituant flavonique différent de ceux du bois, et un autre composé, celui-ci également flavonique, semble-t-il.

Au cours de recherches préliminaires sur la biogénèse des constituants flavoniques chez le merisier (*Prunus avium*), la répartition de ces constituants dans les divers organes et tissus de cette espèce a été étudiée [1]. Si leur présence a pu être mise en évidence à la fois dans la racine, le tronc et les branches, c'est cependant le cœur du bois qui en renferme le plus [2]; mais d'autres expériences nous permettent de conclure que la biogénèse de tous ces composés doit être plus ou moins intimement liée au mécanisme de la photosynthèse et de telles considérations nous ont amené à rechercher la nature des hétérocycles oxygénés présents normalement dans les feuilles vertes. Dans ce but, un extrait aqueux obtenu en faisant

---

(1) Mentzer, Pachéco et Ville, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 1137-1150.

(2) Mentzer et Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 956-962.

bouillir 300 g de feuilles vertes dans 5 l d'eau bouillante a été fractionné sur amberlite IRC 50, selon la technique de Gage et coll. [3]. Après un premier lavage avec 2 l d'eau distillée en vue d'éliminer les sucres, la colonne est éluée avec un volume égal d'alcool à 95° qui dissout les flavonoïdes. Les éluats alcooliques réunis, colorés en jaune, sont concentrés sous vide et le résidu brun rouge obtenu est chauffé au reflux pendant 2 h en présence d'un excès d'acide chlorhydrique à 1 % en vue d'hydrolyser la fraction glucosidique. Après refroidissement, la solution, amenée à un pH de 4,5, est extraite plusieurs fois à l'éther. Le résidu de l'évaporation de ce solvant est enfin soumis à une chromatographie de partage sur papier Whatman n° 1 au moyen d'acide acétique aqueux à 60 %.

Dans ces conditions, la révélation à la lumière de Wood permet de dénombrer au total six taches bien distinctes dont deux (les taches A et B) ont fait l'objet de recherches plus approfondies :

Tache A. — La substance faisant l'objet de cette tache a été concentrée suivant une technique précédemment décrite [4]; elle présente aux ultra-violets une belle fluorescence jaune. Son spectre en milieu neutre (maximum à 375 et 255 mμ) et alcalin (maximum à 320 mμ) ainsi que son Rf dans plusieurs systèmes de solvants (0,30 dans l'acide acétique à 60 %; 0,12 dans l'acide acétique à 30 % et 0,76 dans le butanol-acide acétique-eau 40 : 10 : 50) tendent à prouver qu'il s'agit de la quercétine. En effet, le comportement chromatographique d'un échantillon authentique de ce flavonol, ainsi que toutes ses autres propriétés, sont en tous points identiques à celles de la substance A.

Tache B. — La substance responsable de cette tache a pu être isolée de la façon suivante : la solution limpide des glucosides totaux des feuilles de merisier est hydrolysée pendant 2 h au moyen d'acide chlorhydrique à 1 %; un trouble apparaît qui se transforme en un précipité jaune au cours du refroidissement. Par redissolution dans l'eau bouillante, ce précipité peut être fractionné en quercétine qui reste dissoute dans les eaux-mères et en un nouveau précipité (rendement : environ 100 mg en partant de 300 g de feuilles fraîches) constitué par la substance B apparemment pure, tout au moins en ce qui concerne son comportement chromatographique [tache de fluorescence jaune; Rf : 0,85 dans le butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50), 0,45 dans l'acide acétique à 60 %, 0,59 dans le métacrésol-acide acétique-eau (50 : 2 : 48), 0,92 dans l'acétate d'éthyle saturé d'eau, 0,73 dans l'alcool isopropylique à 60 %]. Spectre ultraviolet : maximum à 270 et 370 mμ en milieu neutre et à 320 mμ en milieu alcalin. D'après ces propriétés,

---

(3) *Science*, **113**, 1951, p. 522.

(4) Mentzer et Pachéco, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **34**, 1952, p. 576-585.

ce composé semble être également un flavonol, mais la détermination de sa structure nécessite de nouvelles recherches actuellement en cours.

Ces faits nous permettent de conclure que les constituants flavoniques des feuilles sont nettement différents de ceux qui s'accumulent dans le bois. Tout se passe comme si les flavonols riches en oxygène apparus au cours de la photosynthèse subissaient une réduction progressive en flavones du type de la chrysine au cours de leur évolution ultérieure.

ANATOMIE. — *Évolution de la zone médullaire de l'ovaire chez le Desman* (Galemys pyrenaicus) *pré-pubère.* Note (*) M. **Antoine Peyre**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans une note préliminaire (¹), nous avons montré que l'ovaire du Desman possédait une zone médullaire analogue par sa structure au testoïde bien connu de la Taupe. Parallèlement au développement du cortex et de ses constituants, lorsque l'individu évolue vers sa maturité, on peut observer dans la médulla de cet ovaire trois faits principaux :

Ovogenèse dans les cordons médullaires, typique chez l'immature. Il y a isolement de follicules (diamètre, 60-70 μ) dans les cordons situés près du cortex. Les cellules type Sertoli évoluent en cellules type granulosa.

Dichotomisation des cordons médullaires; importante chez l'immature, elle se poursuit chez le pré-pubère pendant les premiers mois du développement; elle est nulle aux approches de la maturité (Premier œstrus) (²). Ceci se traduit au cours de l'évolution vers la maturité par une augmentation du pourcentage des cordons dont le diamètre oscille entre les valeurs médianes de 20 à 40 μ (courbe 1). La dichotomisation intéresse les cordons de diamètre égal ou supérieur à 50 μ. Chez l'adulte les cordons restants de ce diamètre et qui ont perdu tout pouvoir de dichotomisation sont rejetés vers le hile et ne font plus partie de la zone médullaire proprement dite.

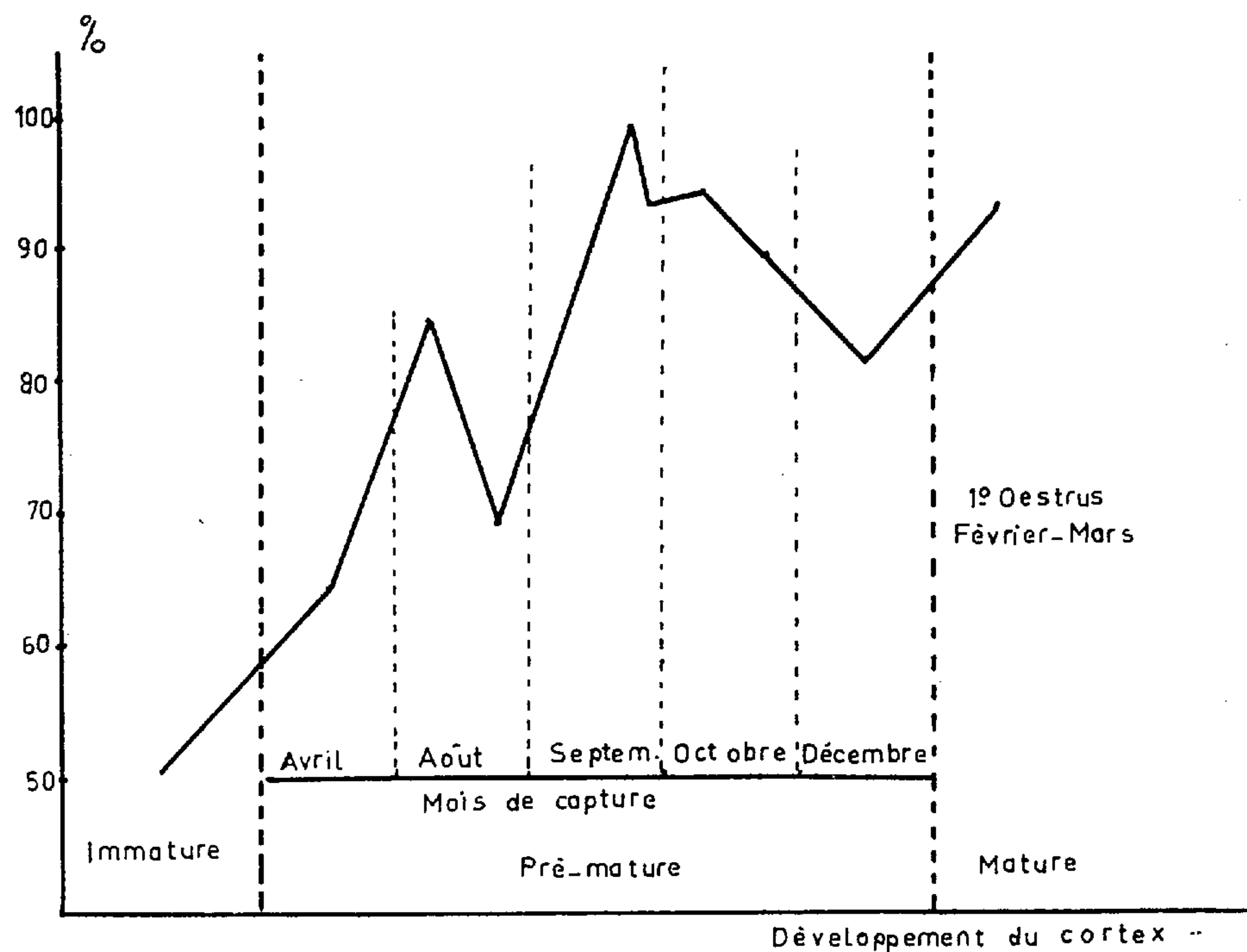
Développement de la glande interstitielle aux dépens du stroma ovarien. Une étude pésométrique montre une évolution divergente de l'interstitielle et des cordons (Courbe 2). Le rapport Interstitielle/Cordons médullaires est maximum au cours du premier œstrus; à ce stade il y a hyperplasie des cellules interstitielles. Ce rapport de 0,92 chez l'immature passe à 8,9 chez l'animal au premier œstrus. Chez le mâle, le rapport Interstitielle/Tubules séminifères de 0,15 chez l'immature passe à 0,06 chez l'adulte en rut.

(*) Séance du 21 février 1955.

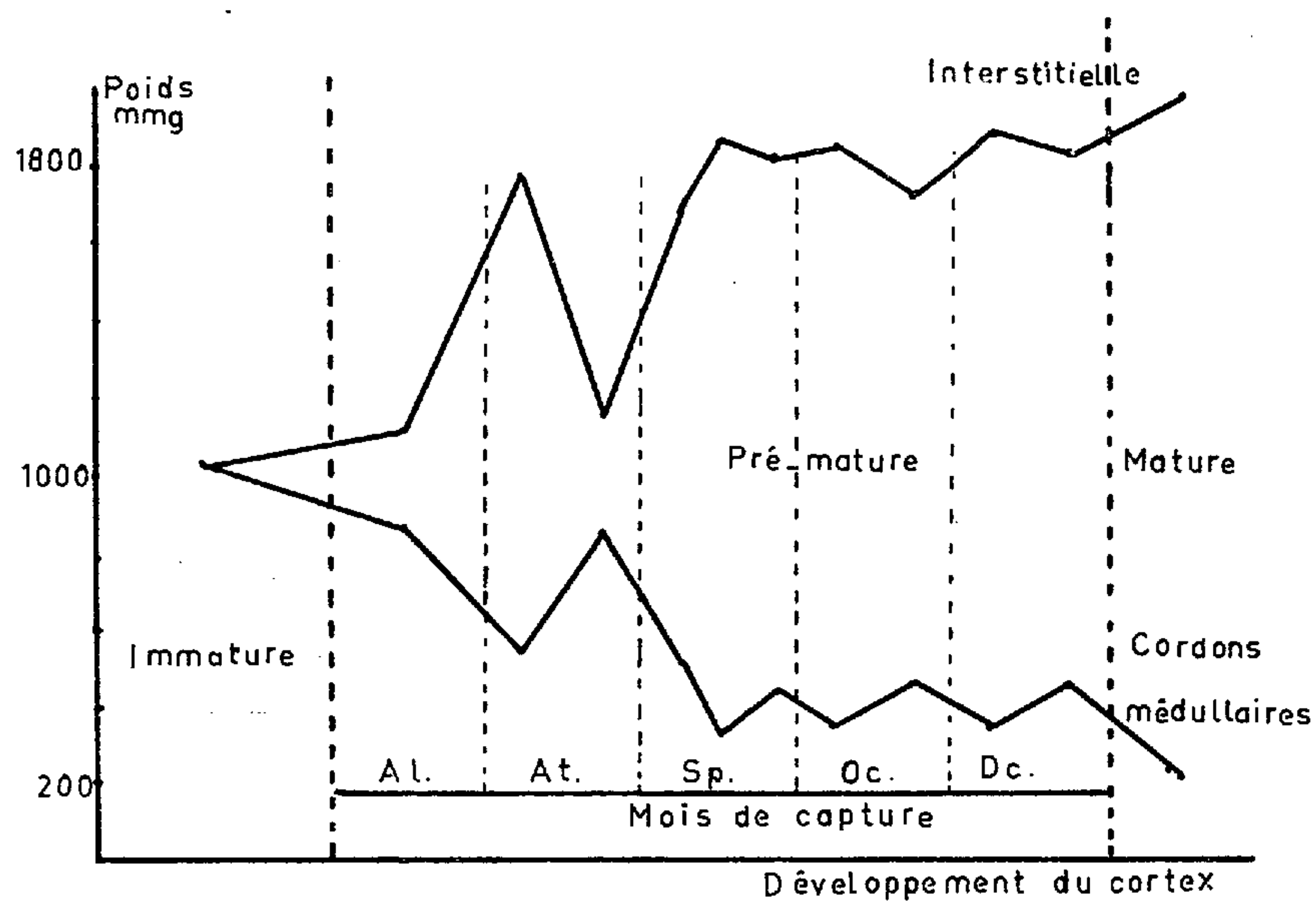
(¹) A. Peyre, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 77, 1952, p. 441-447.

(²) Nous distinguons trois phases d'après l'état des constituants du cortex : *Immature*, follicules primordiaux; *Pré-mature*, follicules primaires et secondaires en développement; *Mature*, follicule de Graaf proprement dit avec *antrum* développé au stade pré-ovulatoire.

En conclusion : 1° La prévalence femelle est plus tardive chez le Desman que chez la Taupe où les deux premiers faits ne se présentent pas.



Courbe 1



Courbe 2

2° *Qualitativement* (cordons médullaires homologues des tubes séminifères avec gonocytes et glande interstitielle d'origine conjonctive, type mâle) et *quantitativement* (rapport Interstitielle/Cordons médullaires de la femelle immature et rapport Interstitielle/Tubules séminifères du mâle très voisins), la zone médullaire de l'ovaire de Desman immature et pré-pubère est un véritable testicule embryonnaire à potentialités mâles. L'évolution du cortex, autrement dit la prévalence femelle, aboutit à l'inhibition de ces potentialités qui est marquée par :

a. une induction des gonocytes présents dans ces cordons;

b. une dégénérescence des cordons et une hypertrophie de la glande interstitielle.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Recherches préliminaires sur les hormones du cerveau et du complexe postcérébral des phasmes* Carausius morosus *et* Cuniculina cuniculina. Note de Mlle **Colette L'Hélias**, présentée par M. Paul Portier.

Une étude au microscope à fluorescence a permis de mettre en évidence un dérivé ptéridinique l'acide ptéroylglutamique qui provoque chez le phasme les mêmes réactions que des extraits glandulaires obtenus par électrophorèse. Ceux-ci donnent une croissance très active de *Lactobacillus casei.* Or le facteur de croissance spécifique de L. C. est l'acide folique.

L'étude physiologique du complexe postcérébral chez le phasme *Carausius morosus* met en évidence l'action de deux hormones dont l'une agit sur le métabolisme et dépend des *corpora allata.* L'autre qui dépend du cerveau et des *corpora cardiaca* agit sur la pigmentation et pourrait être appelée hormone chromatotrope mais une étude chimique approfondie que je poursuis actuellement montre, au contraire, que les *corpora cardiaca* agissent également sur le métabolisme et que les modifications de pigments qu'ils provoquent ne sont que la conséquence de ce dernier. Leur ablation n'entraîne pas de troubles physiologiques visibles parce que leur action peut être partiellement compensée par une autre voie glandulaire. Ceci n'est sans doute vrai que pour des insectes inférieurs qui n'ont pas de spécialisation nette des glandes dans leur sécrétion hormonale du fait de leurs caractères primitifs. Ainsi que le signalait Pflugfelder, l'ablation des *corpora cardiaca* est suivie de l'apparition dans la cuticule d'une coloration « gris argent » due à des mouchetures blanches et noires alors que l'ablation des *corpora allata,* en plus des modifications physiologiques, est marquée par un tégument cuivré. Ces variations de pigments suggèrent donc l'idée d'une interaction entre les *corpora cardiaca* et *allata* sur le métabolisme de l'animal.

J'ai donc essayé d'extraire directement à partir des organes ces hormones

par microélectrophorèse sur papier (technique de Tiselius, Machebœuf) dans les conditions suivantes : différence de potentiel, 360 V ; débit, 3 mA ; tampon phosphates, pH 7,4 ; tampon acétates pH 3,2. Les organes sont disposés directement sur les bandes de papier. Les bandes témoins sont révélées avec une solution de chlorure mercurique, bleu de bromophénol, sur les autres papiers, les portions correspondant aux bandes révélées sont découpées et reprises par élution. Ces éluats sont injectés aux phasmes, utilisés comme tests biologiques.

A pH 7,4, le cerveau donne une bande très forte, peu mobile et provoque l'assombrissement de l'animal dépourvu de *corpora cardiaca*. Ceux-ci donnent également une bande forte qui a un déplacement plus prononcé mais elle n'agit pas sur l'assombrissement du phasme. Les *corpora allata* donnent une bande analogue à celle du cerveau mais l'assombrissement est plus faible. On repère près de l'extrémité des papiers des bandes actives, très mobiles dont le déplacement atteint 15 cm.

A pH 3,2, la bande donnée par les *corpora cardiaca* donne l'assombrissement du phasme cardiacotomisé, l'hormone est donc demeurée ou devenue identique à celle du cerveau. Cette substance qui, dans la coloration histologique de Gomori prend la laque d'hématoxyline bleue doit subir l'action de la substance phloxinophile des *corpora cardiaca*. Les injections d'éluats de cerveaux, de *corpora cardiaca* et *allata* (plus faiblement) à pH 3,2, provoquent la mélanisation chez le phasme sans *corpora cardiaca*. Au contraire, chez un animal normal ou allatectomisé, seule apparaît une coloration orangée, faible chez ce dernier (localisée au point de l'injection). Les *corpora cardiaca* paraissent donc avoir un rôle inhibiteur sur le dernier stade de la mélanisation.

Au point de vue physique, c'est une substance thermostable, qui résiste à l'ébullition. Une membrane de collodion ne laisse pas dialyser l'hormone du cerveau mais les substances à déplacement rapide sont filtrées ; leur poids et leur volume moléculaires sont plus faibles et leur activité prononcée prouve qu'elles dérivent de l'hormone à grosse molécule.

Puisque ces hormones agissent sur les pigments, elles pourraient avoir à la base d'une formule complexe un noyau ptéridinique. Celui-ci possède en effet des dérivés d'une importance capitale en biologie car ils interfèrent dans le métabolisme des pigments et dans la croissance. J'ai donc examiné ces organes au microscope à ultraviolets. Les pterines se caractérisent en effet par leur fluorescence. Cette étude a été poursuivie surtout sur *Cuniculina cuniculina* qui possède une *pars intercerebralis* bourrée de grains de sécrétion magnifiques.

Les régions neurosécrétrices du cerveau, *pars intercerebralis*, zone tritocérébrale, les neurones du ganglion sous œsophagien et le complexe postcérébral montrent après irradiation aux ultraviolets (1 h environ) en

milieu légèrement acide (pH 3,2), une fluorescence « bleu étincelle » de nature ptéridinique, qui n'apparaît pas ou très faiblement lorsque les organes sont montés dans l'eau, l'alcool méthylique ou l'acide acétique. Dans ce cas seuls les grains de sécrétion ont une légère fluorescence bleutée. Après irradiation, ces grains apparaissent très brillants, avec une luminescence bleue, se détachant nettement dans le neurone dont le noyau n'est pas fluorescent. Les fibres nerveuses sont plus faiblement bleutées. Puisque la photolyse en ultraviolets est nécessaire pour dégrader ce corps, il ne s'agit pas de ptérines libres, mais d'un de ces dérivés qui sont des facteurs de croissance importants, les acides ptéroyl-glutamiques simples ou conjugués, agissant sur le métabolisme et interférant entre eux pour maintenir l'équilibre des réactions.

L'injection d'acide ptéroylglutamique de synthèse donne les mêmes résultats que celle des éluats d'électrophorèse, se traduisant par une mélanisation intense de la cuticule de l'animal dépourvu de *corpora cardiaca*.

Les éluats de cerveau, *corpora cardiaca* et *allata* provoquent la croissance de *Lactobacillus casei*, aussi fortement que l'acide ptéroylglutamique. Or cette croissance de *Lactobacillus casei* est la réaction la plus spécifique de l'acide ptéroylglutamique ainsi que la fluorescence bleue après irradiation aux ultraviolets.

La fluorescence qui se révèle dans les régions sécrétrices du cerveau, *pars intercerebralis*, zone tritocérébrale; particulièrement dans les grains de sécrétion des neurones de la *pars* chez *Cuniculina* prouve que l'acide ptéroylglutamique joue un rôle important dans la formation des hormones métaboliques. Est-il lui-même un des facteurs hormonaux ? L'étude poursuivie actuellement permettra peut-être de résoudre la question.

BIOLOGIE. — *Mécanique cytologique de la parthénogenèse thélytoque facultative de* Clitumnus extradentatus *Br.* (Phasmidæ). Note de M. **Joseph Bergerard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans l'espèce étudiée, le début de la segmentation des œufs non fécondés est haploïde. La régulation du nombre des chromosomes se produit par endomitoses, au cours d'une phase tardive de la segmentation.

On connaît depuis fort longtemps de nombreux cas de parthénogenèse accidentelle thélytoque chez les Phasmides, ainsi que de nombreuses espèces du groupe où la parthénogenèse thélytoque est devenue le seul mode de reproduction régulière [1]. Plus récemment, Cappe de Baillon,

---

[1] A. Vandel, *La parthénogenèse. Encyclopédie scientifique*, Paris, Doin, 1931.

Favrelle et de Vichet ont étudié systématiquement ce phénomène ([2]), ([3]). Cependant le mécanisme cytologique de cette parthénogenèse est mal connu ([4]). Dans le but d'en faire une étude précise, j'ai sélectionné dans une espèce à reproduction normalement bisexuée : *Clitumnus extradentatus* Br., des souches présentant une parthénogenèse thélytoque facultative complète ([5]). L'étude est alors facilitée, du fait que l'on possède à chaque instant la référence au développement bisexué normal. De plus, le taux d'éclosion des souches parthénogénétiques isolées étant beaucoup plus élevé que celui dont font état les différents auteurs, dans les cas de parthénogenèse accidentelle, le risque d'interpréter, comme appartenant au développement normal, des figures cytologiques conduisant à des embryons non viables, est pratiquement supprimé.

Méthodes d'étude. — J'ai utilisé, pour cette étude, les méthodes cytologiques habituelles, en pratiquant surtout des écrasements de jeunes embryons ou des montages *in toto* de blastodermes, permettant la numération des chromosomes. Les résultats obtenus ont été complétés par des mesures cytophotométriques, sur préparations Feulgen, suivant la technique de Lison ([6]), qui nous permet une estimation de l'haploïdie ou de la diploïdie des cellules au repos et complète ainsi l'étude cytologique classique. Accessoirement, on peut aussi tirer des informations de la comparaison des tailles nucléaires.

Les œufs sont conservés à 27° C, en atmosphère humide, depuis la ponte. Alors que les fécondés, après un stade de segmentation d'une durée de cinq jours environ, forment immédiatement une bande germinative et subissent la gastrulation, les œufs vierges ont un développement plus complexe et plus variable. Pendant les cinq premiers jours, la segmentation est normale et met en jeu des cellules haploïdes. Puis le blastoderme s'épaissit, acquiert plusieurs assises cellulaires formant une sorte de bande germinative hypertrophiée. L'importance de ce développement anormal est assez variable d'un individu à l'autre, et surtout d'une souche à l'autre. Enfin, vers le 15e jour, la bande germinative se régularise, en abandonnant généralement un certain nombre de cellules qui dégénéreront rapidement, et l'évolution de l'embryon redevient normale en quelques jours. Ainsi, au 20e jour d'incubation environ, les embryons issus d'œufs non fécondés atteignent un stade comparable à celui des embryons d'origine bisexuée de 10 jours (début du développement des appendices abdominaux et du système nerveux). Toutes les cellules sont à ce moment diploïdes. Il existe

([2]) P. Cappe de Baillon, M. Favrelle et G. de Vichet, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 68, 1934, p. 109-166; 69, 1935, p. 1-46; 71, 1937, p. 129-189; 72, 1938, p. 1-46.

([3]) P. Cappe de Baillon et G. de Vichet, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 74, 1940, p. 43-87.

([4]) J. M. D. White, *Advances in Genetics*, 4, 1951, p. 267-330.

([5]) J. Bergerard, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 169-175.

([6]) L. Lison, *Acta Anatomica*, 10, 1950, p. 333-347.

donc, au cours de la période comprise entre le 5e et le 20e jour du développement parthénogénétique, une régulation du nombre des chromosomes que nous allons maintenant décrire rapidement.

L'examen de préparations cytologiques effectuées dans cette période intermédiaire révèle l'existence d'un grand nombre de mitoses anormales, bloquées en fin de prophase et dans lesquelles il n'apparaît pas de fuseau. Les chromosomes courts et épais y sont en nombre haploïde ($n = 19$). Il est difficile d'affirmer leur constitution intime, mais il arrive fréquemment que certains apparaissent doubles, rappelant les figures classiques de l'endomitose. On peut noter que pendant toute cette période des mitoses normales continuent à se produire. Au début du phénomène, elles sont principalement haploïdes, puis apparaissent progressivement des mitoses diploïdes qui finissent par les remplacer complètement. L'embryon semble ne pouvoir former une bande germinative normale et continuer à évoluer qu'à partir du moment où le taux de cellules diploïdes devient très important, cependant l'embryon reprend son évolution alors qu'il renferme encore de nombreuses endomitoses et la diploïdie n'est complète qu'un peu plus tard à un stade correspondant à peu près à l'apparition des neuroblastes. A partir de ce moment, l'embryologie se déroule à une cadence normale. Chez les Phasmes, le sexe femelle étant homogamétique, tous les descendants parthénogénétiques sont des femelles.

La description qui vient d'être faite concerne principalement une souche parthénogénétique particulière. Des sondages effectués dans d'autres souches portent à croire que la chronologie des phénomènes n'est pas tout à fait la même pour les différentes souches isolées, mais de nouvelles recherches sont nécessaires pour préciser l'amplitude des variations et la réalité de leur déterminisme génétique.

On peut rappeler que les polyploïdisations sont fréquentes au cours du développement des Insectes, et j'ai pu constater qu'il en est bien ainsi dans l'espèce étudiée. Le mécanisme qui assure ici la régulation du nombre chromosomique n'est donc qu'un aspect particulier d'un phénomène plus général, son originalité étant de se produire très tôt au cours de l'embryologie et de permettre ainsi le développement d'un embryon originellement haploïde.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du propionate de testostérone sur le développement de la gonade, après blocage unilatéral de l'uretère primaire chez* Pleurodeles Waltlii *Michah.* Note de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'agénésie mésonéphrétique qui résulte du blocage unilatéral de l'uretère primaire détermine dans certains cas une absence complète de la gonade

située du côté opéré, chez le Pleurodèle [1]. Sur un total de 197 animaux sacrifiés entre quatre mois (après la métamorphose) et l'âge de deux ans, 22 étaient complètement dépourvus de gonade du côté opéré, à l'exception parfois d'un petit lobe de corps jaune. Il y a donc 11 % d'animaux privés unilatéralement de glande génitale après blocage de l'uretère primaire.

Si, dans la majorité des cas, il se forme une gonade vestigiale du côté opéré, c'est qu'il existe un territoire médullaire suffisant pour l'édifier. Nous avons signalé [2] en effet que cette gonade vestigiale ne se développe qu'au voisinage d'un nodule mésonéphrétique. Par ailleurs, il a été démontré (Gallien 1954) [3] que le propionate de testostérone administré pendant toute la vie larvaire à des têtards de Pleurodèle entraîne une inhibition de la néphrogénèse, surtout dans la région génitale. La medulla de la gonade subit une déficience très profonde et le cortex lui-même subit une involution marquée, mais non totale. Après cessation du traitement hormonal, le vestige cortical subsistant s'éveille lentement et aboutit à l'édification d'un ovaire. Ainsi s'explique l'effet paradoxal féminisant de l'hormone mâle.

Des animaux subissent, au stade de la neurula, le blocage de la poussée du canal de Wolff, qui aura pour effet d'inhiber en un premier temps la poussée médullaire dans la gonade en cours d'édification. Puis, après l'éclosion, certains de ces animaux subissent dans un deuxième temps, l'action inhibitrice du propionate de testostérone. Dans ces conditions, qu'advient-il en additionnant l'effet du traitement chirurgical et endocrinien ?

Le tableau suivant indique les conditions de l'expérience et la mortalité dans chaque lot considéré. Les animaux sont sacrifiés à l'âge d'un an.

	Mortalité (%).
Lot I. Témoins sans blocage ni hormone	15
» II. » avec blocage, mais sans hormone	30
» III. » avec hormone, mais sans blocage	50
» IV. Animaux avec blocage, élevés en présence d'hormone	85

Dans les lots témoins I et II, la mortalité est faible. A la dissection, on observe sensiblement autant de mâles que de femelles. Les animaux des lots III et IV ont été soumis au traitement hormonal depuis le stade de l'éclosion jusqu'à la métamorphose. La concentration du propionate de testostérone est calculée sur la base de 0,6 mg/l. La mortalité est plus grande dans ces deux lots. Les larves présentent souvent de l'ascite et meurent. La mortalité dans le lot IV est particulièrement élevée, les ani-

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 162.
(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1019.
(3) *Bull. Biol. France et Belgique*, 88, 1954, p. 1-51.

maux n'ont en effet qu'un seul rein présent et de plus celui-ci est partiellement détruit par l'action hormonale.

Le lot IV comportait initialement 46 individus, 7 seulement ont pu être menés jusqu'à l'âge d'un an.

Dans ces deux derniers lots on retrouve l'effet paradoxal de l'hormone mâle : tous les animaux sont des femelles. Les ovaires sont identifiables macroscopiquement de chaque côté pour le lot III et seulement du côté non opéré chez les individus du lot IV, mais ces ovaires sont bien moins développés que chez les femelles des lots I et II.

Parmi les sept animaux restant du lot IV, quatre sont totalement dépourvus de glande génitale du côté opéré, deux n'ont qu'un petit lobe de corps jaune et un seul présente un nodule ovarien accolé au corps jaune. Sur sept individus, six n'ont donc pas de gonade du côté privé de mésonéphros, quand on les élève en présence d'hormone mâle, alors que, parmi les 26 animaux restant du lot II, opérés dans les mêmes conditions, mais élevés normalement, trois seulement n'avaient pas de gonade du côté opéré. Dans le lot IV, la proportion des animaux dépourvus de gonade, du côté où le blocage de l'uretère primaire a été pratiqué, atteint près de 85 %. Dans toutes les expériences précédemment réalisées, cette proportion n'était que de 11 %.

L'apport médullaire du blastème rénal est déjà faible du côté opéré chez les animaux élevés dans les conditions ordinaires, mais il est en général suffisant pour permettre l'édification d'une gonade vestigiale. Le territoire médullaire est encore réduit par l'action du propionate de testostérone détruisant les quelques nodules de blastème qui arrivent à s'organiser en absence d'uretère primaire. On réalise ainsi une inhibition pratiquement totale du constituant médullaire de la gonade. De plus, la disparition de toutes les cellules germinales primordiales est presque totale, faute de médulla; les quelques gonocytes présents ne peuvent pas se multiplier et dégénèrent. Finalement même, une gonade vestigiale n'arrive plus (sauf dans un cas) à s'organiser.

Cette expérience démontre le rôle de la médulla considérée comme l'un des deux territoires inducteurs dansle développement de la glande génitale.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Implantations de gonades chez le Crabe* Carcinus mænas *Pennant*. Note de Mlle **Noëlle Demeusy**, présentée par M. Louis Fage.

Afin d'éclairer le déterminisme des caractères sexuels externes qui apparaissent au moment de la puberté chez le Crabe *Carcinus mænas*, nous avons réalisé des implantations de gonades.

L'ablation des pédoncules oculaires nous a déjà montré que chez la femelle la maturation de l'ovaire paraît sans relation avec l'apparition des caractères sexuels de la puberté ([1]). Mais rien n'empêche de supposer que le facteur déterminant le développement de ces caractères morphologiques ne soit antérieur à la vitellogenèse. De plus, le rôle de certaines cellules somatiques des glandes génitales n'est peut-être pas à négliger.

Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons pratiqué sur de jeunes individus des deux sexes, outre des implantations d'ovaires mûrs, des implantations d'ovaires prélevés à des stades de maturité moins avancés. Parallèlement à ces expériences, des implantations de testicules adultes ont été réalisées.

Des essais répétés depuis 1951 ont rencontré de sérieuses difficultés dues au matériel lui-même. La présente Note expose les observations des expériences réalisées au cours des années 1951 et 1953.

Implantations d'ovaires à des individus juvéniles. — 1. De jeunes *Carcinus* des deux sexes, de 10 mm environ, reçoivent un fragment d'ovaire prélevé sur une femelle au stade prépubère. Ils vivent et muent normalement sans présenter de modifications de leurs caractères sexuels externes. Les opérés sont sacrifiés et les implantats que l'on retrouve sont fixés au Bouin ordinaire et colorés à l'hémalun-éosine. Plus de trois mois après l'implantation, les greffons sont sclérosés et présentent une dégénérescence totale des oocytes. Le centre visiblement privé de toute vitalité est entouré de quelques cellules nourricières. Un implantat retiré d'un jeune mâle un mois après l'opération présente l'aspect d'un tissu compact, bien vivant et bien irrigué, constitué par des cellules nourricières qui semblent avoir envahi l'implantat. De nombreux oocytes ont disparu ou sont en voie de dégénérescence mais d'autres sont normaux et vivants avec noyaux et nucléoles bien apparents. Il n'existe aucune trace d'éléments mâles.

2. J'ai implanté également des fragments d'ovaires prélevés sur une femelle adulte à un stade de maturation plus avancé. Ces ovaires sont jaune-crème et contiennent de nombreux oocytes en période d'accroissement. Les opérés muent normalement, deux d'entre eux subissent deux mues post-opératoires sans modification des caractères sexuels externes.

Un implantat qui a séjourné 56 jours dans une jeune ♀ présente une dégénérescence totale de ses oocytes mais les cellules nourricières se sont considérablement multipliées. A la périphérie du greffon, on voit un tissu très vivant où se développent des plages de jeunes oogonies.

3. Toujours à des individus juvéniles, j'ai implanté des fragments d'ovaires mûrs. Les caractères sexuels ne sont pas modifiés. Les greffons

---

([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1405 et **240**, 1955, p. 360.

subissent une involution particulièrement rapide chez les jeunes mâles. Au centre de l'implantat, elle va jusqu'à la fusion des oocytes en une masse fortement éosinophile; des cellules folliculaires pénètrent profondément dans certains d'entre eux et les phagocytent. A la périphérie, on distingue une zone de tissu nourricier recouverte elle-même par une gaine importante formée exclusivement par des groupes de jeunes oogonies.

Implantations de testicules adultes à des individus juvéniles. — 6 jeunes femelles et 6 jeunes mâles reçoivent un fragment de gonade correspondant à 1/3 de testicule d'un adulte. Les animaux qui muent ne présentent aucune variation des caractères sexuels à la première ou à la seconde mue post-opératoire. Des implantats examinés près de deux mois après l'opération se présentent sous la forme d'un amas blanchâtre. Le fragment de testicule implanté s'est pelotonné sur lui-même de sorte qu'il apparaît coupé transversalement à plusieurs niveaux : tous les stades de la spermatogenèse sont représentés. Les plages d'éléments mâles sont dispersées dans un tissu fait de cellules nourricières.

Résultats et discussion. — Quels que soient le sexe et le degré de maturité du fragment de gonade implanté à des individus juvéniles, on n'observe aucune influence sur les caractères sexuels externes de l'hôte. Le fait de ne pouvoir implanter qu'un fragment de la gonade en est peut-être la cause. Ceci est peu vraisemblable car des injections d'extraits ovariens ou testiculaires restent également sans effet. Il semble bien qu'une telle influence soit réservée aux caractères cycliques qui, normalement, sont liés à l'ovogenèse (2).

L'étude histologique des implantats indique une régression du tissu ovarien vers un stade de maturité moins avancé, régression qui paraît encore plus rapide chez les jeunes mâles. Ce phénomène est à rapprocher de celui observé par J. J. Legrand dans des implantats d'ovaires à des individus mâles chez les Isopodes terrestres (3). Sans faire appel à un antagonisme entre hormone ♂ et développement des oocytes, on peut penser à une influence du milieu intérieur juvénile, puisque la régression se fait aussi bien chez les hôtes ♀ que chez les hôtes ♂.

L'absence d'orientation des oogonies dans le sens mâle, dans le cas d'ovaires implantés à de jeunes mâles, se rapproche également des résultats qu'a obtenus J.-J. Legrand. Chez les Décapodes, la gonade est certainement beaucoup plus différenciée que chez les Amphipodes, ce qui ne facilite pas une inversion, comme c'est le cas chez *Orchestia* (4).

On aurait pu supposer que les cellules nourricières ont une fonction

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2570; 236, 1953, p. 141; 238, 1954, p. 953.
(3) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 108.
(4) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 953.

endocrine, mais comme dans tous les implantats examinés elles se sont multipliées pour former un véritable tissu, il est difficile d'émettre une telle hypothèse, à moins que, en vertu de la loi du tout ou rien, le volume des implantats ait été insuffisant.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chromatographique des glucides des fruits : présence constante et en faibles quantités d'oses autres que glucose et lévulose.* Note de MM. **Louis Genevois**, **Gaston Vitte** et **Claude Guichard**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Utilisant une méthode de purification des jus de fruits en vue d'une étude chromatographique, décrite par l'un de nous ([1]), les auteurs ont recherché la présence possible en faibles quantités d'oses ou de di- et triholosides autres que le glucose, le fructose ([2]) et le saccharose. Cette technique qui consiste en un traitement des jus par l'acétate basique de plomb, élimination du plomb en solution par le sulfate de sodium et le gaz carbonique, puis reprise du résidu après dessiccation par la pyridine anhydre, a été déjà appliquée par l'un de nous ([1]) à l'étude du raisin et de la pomme. Dans le raisin il a montré, à côté d'énormes quantités de glucose et de fructose, l'existence constante de saccharose (5 à 0,1 g par litre de jus) et d'arabinose. Dans les pommes il a mis en évidence le xylose et de très faibles quantités de mannose.

Nous avons appliqué ces méthodes aux agrumes. Nous avons étudié des oranges en provenance directe d'Algérie. Dans tous ces fruits la chromatographie sur papier d'après les données de Partridge, nous a permis de mettre en évidence des teneurs très faibles de mannose, indosable et indécelable par les méthodes chimiques. Le saccharose est le glucide le plus important; le glucose est à un taux assez élevé et le fructose en quantités moindres.

Dans la cerise variété Impératrice Eugénie, le fructose prédomine avec le glucose. Il n'y a pas de saccharose dans le fruit mûr. On trouve toujours de petites quantités de xylose.

Dans la pêche variété May Flower, le saccharose prédomine. Il persiste dans le fruit mûr un peu de glucose et de fructose; il existe de petites quantités de mannose et de xylose.

Dans la fraise variété Madame Moutot, on trouve en quantités peu différentes du saccharose, du glucose et du fructose. Ils sont accompagnés d'un peu de xylose.

([1]) C. Guichard, *Revue générale de Botanique*, 61, 1954, p. 16 et 96.

([2]) Autrefois : lévulose.

Dans la figue variété Tardive, il y a surtout des sucres réducteurs tels que le glucose et le fructose ainsi que de petites quantités de saccharose. On a pu mettre en évidence de l'arabinose.

Ces résultats apportent une confirmation de l'intérêt et de la généralité de la technique chromatographique pour l'étude des glucides des milieux biologiques végétaux décrite par l'un de nous. Ils montrent dans les fruits, à côté du glucose et du fructose, la présence en quantités variables de saccharose et l'existence constante à des taux très faibles d'oses représentés surtout par le xylose et aussi par le mannose et l'arabinose.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Extraction à partir des parathyroïdes d'une substance non azotée active sur la calcémie.* Note de M. **Yves Raoul**, Mlles **Christiane Marnay** et **Monique Prelot**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les travaux de Collip (¹) ont conduit à admettre la nature protéique de l'hormone parathyroïdienne. Cependant les essais de purification suivant les techniques employées pour les hormones de cette nature ont été négatifs. Les préparations actives sont de plus hétérogènes à l'ultracentrifugation (²). Berman (³) avait obtenu, par extraction à l'alcool chlorhydrique, des préparations ayant une réaction du biuret négative et cependant actives sur la calcémie du chien. Il faut rappeler aussi que divers stérols sont capables d'augmenter la calcémie : le toxistérol (⁴), le dihydrotachystérol ou AT 10; ce dernier agit également sur la tétanie parathyréoprive (⁵).

Nous faisons ici l'hypothèse que la sécrétion parathyroïdienne active sur la calcémie serait une substance non azotée, lipidique et peut-être stérolique, intimement liée aux protéines et nous exposons les premiers résultats obtenus.

La mesure de l'activité des différentes fractions est faite suivant la technique de Dyer (⁶) : mesure de l'hypercalcémie chez le Lapin 4 h après injection du produit étudié. (L'animal reçoit *per os* 100 mg de Ca/kg au moment de l'injection et 1,30 h après). Par exemple, 13 injections de 2 cm^3 d'une solution de ClNa à 9 ‰ en lieu et place du produit étudié n'ont montré qu'une augmentation moyenne vraie de 0,9 mg de calcium par litre de sérum (écart type 5,4), tandis que 8 injections de 250 U. S. P. (ou 50 U. Collip) d'hormone parathyroïdienne ont entraîné une augmentation moyenne vraie de 21,6 mg de calcium par litre de sérum (écart type 8).

(¹) J. B. Collip et E. P. Clark, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 133.

(²) W. F. Ross et T. R. Wood, *J. Biol. Chem.*, 146, 1942, p. 49.

(³) *Am. J. Physiol.*, 75, 1926, p. 358.

(⁴) O. Linsert, *U. S. Pat.*, 2 030 377, 1936.

(⁵) Rossmann et Holtz, *Dtsch. Z. Chim.*, 242, 1933, p. 524.

(⁶) *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, 8, 1935 a, p. 197.

Nous préparons l'hormone parathyroïdienne suivant L'Heureux, Tepperman et Wilhelmi ([7]) à partir de glandes, de préférence congelées, de porc, de bœuf ou de cheval broyées à très basse température et dégraissées par l'acétone et le chloroforme à 0°. Les extraits chlorhydriques obtenus ont une activité et une teneur en azote tout à fait comparables à celles des préparations décrites par ces auteurs. Par contre, l'accord est moins bon par la suite. La précipitation par l'acétone en milieu neutre permet en effet, à L'Heureux et coll. d'isoler une fraction ayant une activité de 24 à 36 U. S. P./mg, soit 200 à 300 U. S. P./mg N, ces précipités principalement protéiques renfermant 12 % d'azote. En suivant les conditions expérimentales décrites, nous obtenons des fractions d'activité plus faible rapportées au poids sec (10 à 20 U. S. P./mg), mais celles-ci ne contenant que 3 à 4 % de N, l'activité par mg d'azote est de 250 à 500 U. S. P. Une forte activité hypercalcémiante est donc observée malgré une faible teneur en azote, indiquant déjà une dissociation possible entre ces deux données. Nous avons alors cherché à isoler les lipides de nos précipités et de nos extraits chlorhydriques.

La méthode de Hardy et Gardiner ([8]) de délipidation à froid de nos précipités protéiques n'extrait aucune fraction hypercalcémiante. Par contre, l'ébullition dans l'alcool éthylique absolu (30 minutes au minimum), sépare une substance lipidique non azotée très active sur la calcémie que l'on peut également obtenir par une méthode dérivée de celle de Hewitt ([9]) ou de Mc Farlane ([10]) : alcool éthylique (3 vol.) + éther (1 vol.) à une température inférieure à — 40° C, évitant la dénaturation des protéines. Dans tous les cas, la fraction protéique résiduelle n'a plus d'activité hypercalcémiante (Tableau I).

TABLEAU I.

Origine des parathyroïdes.	Fraction azotée, précipitée par l'acétone (« protéine » des auteurs) (U. S. P./mg).	Lipides extraits (U. S. P./mg).	Activité de la fraction azotée résiduelle.
Bœuf (congelées)...........	8	330	0
Porc (congelées)...........	10,5	320	0

La délipidation directe, par le mélange alcool-éther à — 40° C de l'extrait chlorhydrique brut de parathyroïdes sépare aussi une substance hypercalcémiante non azotée, passant dans l'éther en milieu acide seulement (Tableau II). Dans ce cas l'extrait lipidique est accompagné de plus de substances étrangères que celui obtenu à partir du précipité protéique.

([7]) *J. Biol. Chem.*, **168**, 1947, p. 167-176.
([8]) *J. Physiol.*, **40**, 1910, p. 68.
([9]) *Biochem. J.*, **21**, 1927, p. 216 et **32**, 1938, p. 1540.
([10]) *Nature*, **149**, 1942, p. 439.

TABLEAU II.

Origine des parathyroïdes.	Extrait chlorhydrique U. S. P./mg de subst. sèche.	Lipides extraits U. S. P./mg.	Solution résiduelle.
Cheval (sous acétone)........	4,5	76	presque nulle
Bœuf (congelées)............	10	185	presque nulle

Les extraits lipidiques actifs sur la calcémie ont une réaction nulle à la ninhydrine, ne renferment plus d'azote décelable par aucune réaction et n'ont pas de maximum d'absorption dans l'ultra-violet de à 275 mμ. Ils présentent les réactions colorées des stérols. Au cours de ces essais nous n'avons pas obtenu, même après chromatographie, d'activité supérieure à 330 U. S. P./mg, mais celle-ci reste bien supérieure aux valeurs obtenues auparavant (36 U. S. P./mg). Le rendement est de 30 %. L'activité résiduelle étant nulle on constate donc une perte due aux difficultés d'extraction et à l'instabilité relative du corps actif.

En résumé, nous avons pu concentrer à un taux d'environ 300 U. S. P./mg, l'activité hypercalcémiante des parathyroïdes dans une fraction lipidique, non azotée, à réactions stéroliques marquées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification des acides aminés « COOH-terminaux » des chaînes peptidiques par chromatographie sur papier des 2-thiohydantoïnes.* Note de MM. **Michel Dautrevaux** et **Gérard Biserte**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

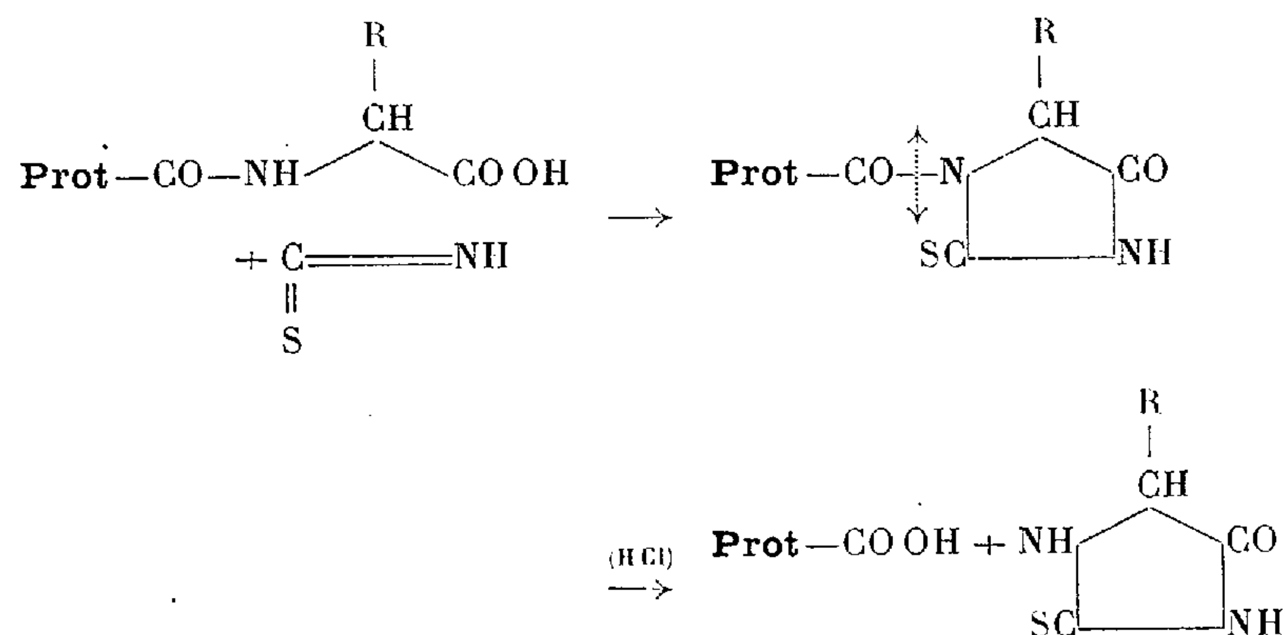
Description d'une méthode chromatographique d'identification des 2-thiohydantoïnes en vue de la détermination des acides aminés « COOH-terminaux » des chaînes peptidiques. Mode opératoire et exemples d'application à des peptides synthétiques et à la cristalbumine de Cheval.

La détermination des extrémités dites « COOH-terminales » des peptides et des protéines par les méthodes aux thiohydantoïnes décrites par Tibbs (1), Turner et Schmerzler (2), Baptist et Bull (3), nécessitent l'hydrolyse complète des thiohydantoïnes en acides aminés. Nous avons essayé de simplifier le mode opératoire en identifiant directement les thiohydantoïnes en chromatographie bidimensionnelle sur papier.

On fait réagir le thiocyanate d'ammonium, en milieu anhydride acétique contenant 10 % d'acide acétique, sur le peptide ou la protéine, et on effectue

(1) *Nature*, 168, 1951, p. 910.
(2) *Biochim. Biophys. Acta*, 11, 1953, p. 586.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1727.

ensuite une hydrolyse ménagée par l'acide chlorhydrique N/1, qui détache l'acide aminé terminal sous forme de thiohydantoïne substituée :



La chromatographie des 2-thiohydantoïnes a déjà été effectuée par Edward et Nielsen ([4]), qui utilisent comme solvants le butanol saturé d'eau et un mélange à parties égales d'éther de pétrole et d'acide propionique. Mais les résultats sont considérablement améliorés par la mise en œuvre d'une chromatographie bidimensionnelle comportant comme solvant dans la première dimension de l'*alcool isoamylique saturé d'eau* (15 h à 20° C : développement de 20 à 25 cm) et en deuxième dimension le mélange *benzène : acide acétique : eau* (1 : 1 : 1) (5 à 6 h à 20° C : développement de 30 cm au moins).

La révélation se fait : 1° par l'observation en lumière de Wood (fluorescence brune pour la tyrosine et le tryptophane); 2° par le réactif phosphotungstique de Folin et Denis et les vapeurs d'ammoniaque (taches bleues pour la plupart des thiohydantoïnes, vertes pour la tyrosine et le tryptophane); 3° par le réactif de Grote (nitroprussiate de sodium et chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu bicarbonaté) ([5]) : après pulvérisation de réactif et exposition du chromatogramme à la vapeur d'eau, les thiohydantoïnes apparaissent sous forme de taches auréolées dont les colorations variées se modifient en fonction du temps.

Les 2-thiohydantoïnes de référence ont été préparées par la méthode de Swan ([6]); nous avons obtenu celles des acides aspartique et glutamique en partant de l'asparagine et de la glutamine ([7]).

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

([4]) *Chem. and Ind.*, 1953, p. 197.

([5]) *J. Biol. Chem.*, 93, 1931, p. 25.

([6]) *Austr. J. Sc. Res.*, A5, 1952, p. 711, 721 et 728.

([7]) Les thiohydantoïnes de la sérine et de l'arginine ne peuvent être préparées par la méthode classique et leur synthèse par l'intermédiaire de peptides est en cours.

	R_F alcool isoamylique.	R_F benzène acide acétique.	Coloration avec le réactif de Grote.
Glycocolle	0,35	0,04	Violet brun
Alanine	0,62	0,18	Bleu et jaune virant au violet
Valine	0,87	0,60	Bleu et jaune virant au bleu
Leucine	0,87	0,76	Bleu et jaune virant au bleu
Méthionine	0,83	0,58	Violet
Tyrosine	0,75	0,00	Orangé virant au jaune
Acide Aspartique	0,00	0,00	Bleu virant au violet
Asparagine	0,10	0,00	Bleu virant au violet
Acide Glutamique	0,25	0,00	Violet
Tryptophane	0,87	0,80	Vert jaune virant au jaune sale
Lysine	0,87	0,16	Bleu
Thréonine	0,78	0,38	Vert virant au violet
Phénylalanine	0,86	0,70	Brun violet virant au beige
Histidine	0,20	0,00	Violet

L'application à la détermination de l'extrémité carboxylique libre des peptides et des protéines s'effectue de la façon suivante. La réaction est faite sur des bandelettes de papier Whatman n° 1 supportant en moyenne 0,75 mg de protéine par centimètre carré (Fraenkel-Conrat) ([8]). Ces bandelettes, imprégnées par le mélange réactionnel, sont mises en vase clos pendant 36 h à l'étuve à 37°C. Après séchage, lavage soigneux au benzène, puis à l'alcool (sauf pour les petits peptides), et nouveau séchage, on imbibe les bandelettes avec de l'acide chlorhydrique N/1 et l'on remet en vase clos à l'étuve à 37°C pendant 36 h. On sèche par un courant d'air chaud et l'on extrait les thiohydantoïnes par un mélange à parties égales d'alcool et d'éther; après évaporation du solvant, on soumet le résidu à la chromatographie.

La technique a été vérifiée sur des dipeptides (gly-gly; gly-try; gly-tyr), sur le tétrapeptide de Plentl ([9]) (tyr-lys-glu-tyr), et enfin sur la cristalbumine de Cheval [identification de l'alanine comme résidu « COOH-terminal », confirmant les résultats obtenus par la méthode à la carboxypeptidase ([10]) et par la technique d'Edward et Nielsen ([4])].

([8]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 3606.

([9]) *J. Biol. Chem.*, **163**, 1946, p. 49.

([10]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **36**, 1954, p. 127.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Purification chromatographique de phosphatides de Mycobactéries* (1). Note de Mme **Erna Vilkas** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La chromatographie du phosphatide de *M. phlei* sur acide silicique-célite donne quatre fractions différentes (*voir* tableau). Celle du phosphatide d'une souche H-37 Rv streptomycino-résistante donne une fraction principale, dépourvue d'azote, qui semble être un mélange de phosphatidyl-D-mannose et de phosphatidyl-inositol, le mannose et l'inositol étant estérifiés avec une molécule d'acide gras.

Les travaux chimiques sur les phosphatides des Mycobactéries publiés à ce jour (2), (3) ont été effectués sur la fraction phosphatidique brute. La présente Note montre qu'il s'agit d'un mélange de plusieurs composés séparables par chromatographie.

Nous avons travaillé sur des phosphatides de *M. phlei* et d'une souche H-37 Rv streptomycino-résistante (H-37 Rv S. R.).

M. phlei. — Ce phosphatide provenait d'une souche utilisée par Francis, Macturk, Madinaveitia et Snow (4) pour la production de mycobactine. La saponification alcaline ménagée du phosphatide brut donne 56 % d'acide gras et un hydrosoluble contenant du *phosphore*, du *magnésium*, du *glycérol*, de l'*inositol* et du D-*mannose* (phénylhydrazone, F 189-191°; $[\alpha]_D + 28°$). Anderson et ses collaborateurs (2) avaient isolé ce même dérivé à partir de phosphatides de Mycobactéries.

La chromatographie du phosphatide brut sur une colonne d'acide silicique-célite (2 : 1) (5) avec élution par un gradient de méthanol dans $CHCl_3$ a donné cinq fractions distinctes :

— une première, F 62-70°, dépourvue de phosphore ;

— trois fractions : A (F 212-215°), B (F 205-207°) et C (F 215-219°) s'éluant sous forme de pics très voisins,

— une cinquième fraction (D) ne s'éluant qu'assez difficilement (F 198-200°).

Le tableau indique les analyses effectuées sur ces fractions.

---

(1) 33e communication sur les constituants des Mycobactéries; 32e communication, *voir* H. Demarteau-Ginsburg et E. Lederer, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 815.

(2) R. J. Anderson, W. C. Lothrop et M. M. Creighton, *J. Biol. Chem.*, 125, 1938, p. 299; R. J. Anderson, *Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe*, 3, 1939, p. 145; G. J. De Sütö-Nagy, et R. J. Anderson, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 749-761.

(3) M. Barbier et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 8, 1952, p. 590; T. Gendre et E. Lederer, *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, Sér. A II, *Chemica*, n° 60, 1955, p. 313.

(4) J. Francis, H. Macturk, J. Madinaveitia et G. A. Snow, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 596.

(5) J. M. McKibbin et W. E. Taylor, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 427.

Phosphatide.	P (%).	N (%).	Acides gras (%).	Mannose (%).	Glycérol (%).	Inositol (%).	Acides aminés (%).
M. phlei :							
A	1,4	0,5	68	19,5	4,8	5	0,68
B	1,8	0,5	60	22,7	5,2	4	0,85
C	1,8	0,5	58	23,2	5,3	2	0,9
D	3,9	2,8	31	35	7,5	6	2,5
H-37 *Rv S. R.* :							
A	2,37	–	74,0	12,1	7,5	2	–
Calculé pour phosphatidyl-monoacyl-mannose	2,6	–	74,3	15,2	7,7	–	–

Chacune contient six acides aminés : ornithine (dipicrate, F 204-209°) acides glutamique et aspartique, alanine, proline et glycocolle ; il n'y a pas de choline ni de colamine.

L'acide palmitique est le principal acide gras de ces fractions (ester méthylique, F 27-29°, $C_{17}H_{34}O_2$ calculé %, C 75,50, H 12,67, OCH_3 5,5 ; trouvé %, C 75,56, H 12,53, OCH_3 5,13). Le phosphatide A contient 6 mol d'acide gras par molécule de glycérol, les phosphatides B et C, 4 mol d'acide gras et le phosphatide D 2 mol. Étant donné que le glycérol se trouve dans ces phosphatides sous forme d'acide glycérophosphorique ([2]), deux hydroxyles du glycérol restent disponibles pour l'estérification ; nous en concluons que le phosphatide A contient 4 mol d'acide gras fixées sur le mannose ou l'inositol et les phosphatides B et C 2 mol.

H-37 *Rv S. R.* — La chromatographie sur acide silicique-célite (2 : 1) ([5]) avec élution par un gradient de méthanol dans le chloroforme a permis d'éluer 60 % de ce phosphatide par une concentration de 10 à 30 % de CH_3OH. Une nouvelle chromatographie de cette fraction a montré son homogénéité. Nous appellerons cette fraction *phosphatide* A ; c'est une poudre presque incolore, F 182-183° ; $[\alpha]_J$ + 18,8° ($CHCl_3$), contenant 2,37 % de P et des traces seulement d'azote (tableau). Le D-mannose (phénylhydrazone, F 189-191° ; $[\alpha]_J$ + 27°8) est le seul sucre réducteur de ce phosphatide. Les acides gras ont un poids moléculaire moyen de 297. Nous pensons que le phosphatide A est un mélange d'environ six parties d'un phosphatidyl-D-mannose avec une partie de phosphatidyl-inositol, le mannose et l'inositol étant estérifiés avec 1 mol d'acide gras.

Le phosphatidyl-mannose monoacylé pur aurait environ 14 % de mannose et serait composé de 1 mol de glycérol, d'acide phosphorique, de magnésium, de mannose et de 3 mol d'acide gras. Un tel phosphatide aurait le poids moléculaire 1184 (trouvé d'après Rast : 1300 ± 150) et la composition indiquée dans le tableau sous « phosphatidyl-mannose monoacylé ». On voit que ces chiffres concordent bien avec les résultats expérimentaux.

SÉROLOGIE. — *Effet inhibiteur du sérum sur la sédimentation de l'oxalate de calcium.* Note (*) de MM. **Meier Burstein** et **Jean Samaille**, présentée par M. Léon Binet.

Lorsqu'on ajoute à 2 cm^3 d'oxalate de sodium 0,02 M, dans un tampon à pH 7,60, 0,20 cm^3 d'une solution 0,2 M de $CaCl_2$, l'oxalate de calcium forme au bout de 3 mn des agglomérats visibles (début de sédimentation) et se dépose ensuite rapidement au fond du tube. Cette sédimentation spontanée est retardée en présence du sérum; ainsi 0,05 cm^3 du sérum d'un sujet normal allonge le délai d'apparition des agglomérats visibles de 3 à 13 mn; après adjonction de 0,10 cm^3 de sérum, le début de la sédimentation n'a lieu qu'après 40 mn de latence. (Le sérum peut être ajouté avant ou immédiatement après le $CaCl_2$.)

Il en est de même lorsqu'on remet le précipité d'oxalate de calcium (sédimenté en l'absence du sérum) en suspension, après avoir ajouté au liquide surnageant une faible quantité de sérum. Dans ces conditions on constate que les particules d'oxalate de calcium ne s'agglomèrent pas et restent longtemps sous forme d'une suspension très fine. Il en résulte que le sérum exerce un pouvoir antiagglomérant. Celui-ci se manifeste encore après dialyse, et il est lié à une fraction fixée par l'oxalate de calcium. Les expériences suivantes le démontrent : le précipité d'oxalate de calcium, formé en présence d'une faible quantité de sérum, est séparé après centrifugation, et remis ensuite en suspension dans l'eau; or, malgré l'absence de sérum la sédimentation est très lente. Les particules d'oxalate de calcium, après avoir été mises en contact avec le sérum, deviennent de ce fait peu agglomérables, même en l'absence de celui-ci.

Lorsqu'on adsorbe le sérum par l'oxalate de calcium fraîchement préparé (20 cm^3 d'oxalate de sodium 0,1 M + 4 cm^3 de $CaCl_2$ 0,5 M; le précipité séparé après centrifugation est resuspendu dans 5 cm^3 de sérum; centrifugation après 10 mn), le sérum perd en grande partie son pouvoir antiagglomérant. Ainsi, la sédimentation commence au bout de 11 à 12 mn dans le cas du sérum adsorbé, et au bout de 40 mn dans le cas du sérum non adsorbé (0,10 cm^3 de sérum pour 2 cm^3 d'oxalate).

Ces expériences montrent que les particules d'oxalate de calcium fixent la fraction du sérum responsable du retard de la sédimentation.

Ce pouvoir antiaggloméránt du sérum est très renforcé dans certaines conditions pathologiques, et en particulier dans la néphrose lipoïdique, surtout chez l'enfant. En effet, lorsqu'on ajoute à 2 cm^3 d'oxalate, 0,05 cm^3

(*) Séance du 28 février 1955.

de sérum d'un sujet néphrotique, on observe un retard de sédimentation considérable (une à plusieurs heures, au lieu de 13 mn dans un cas du sérum d'un sujet normal). De même le sérum des accouchées acquiert un pouvoir inhibiteur très élevé. Par contre, le sang du cordon est peu actif.

Après adsorption par l'oxalate de calcium, le sérum des néphrotiques et des accouchées se comporte comme un sérum normal adsorbé.

Conclusions. — Le sérum d'un sujet normal retarde la sédimentation spontanée de l'oxalate de calcium, en empêchant l'agglomération des particules formées.

Ce retard est particulièrement important avec le sérum des malades atteints de néphrose lipoïdique, ainsi qu'avec le sérum des accouchées. Il est relativement peu prononcé avec le sérum du cordon.

Ce pouvoir antiagglomérant du sérum est lié à une fraction non dialysable, fixée par l'oxalate de calcium.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

L'Académie procède à la désignation d'une délégation à la réunion de l'**Institut international de Statistique**, qui se tiendra à Rio de Janeiro, du 24 juin au 2 juillet 1955.

Sont désignés : MM. **Émile Borel**, Membre de l'Académie, **Maurice Fréchet**, Correspondant, **Georges Darmois**, **Daniel Dugué**.

La Commission nommée à cet effet présente deux listes de savants qui pourraient être élus aux troisième et quatrième places d'Associés étrangers nouvellement créées, l'une dans le ressort de la division des sciences mathématiques et physiques, l'autre dans celui de la division des sciences chimiques et naturelles.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 10 janvier 1955.)

Note présentée le même jour, de M. *Bernard Beghin*, L'équation matricielle des lignes exponentielles sans pertes :

Page 170, 17e ligne, *au lieu de* domaine de définition, *lire* domaine de valeurs.

(*Comptes rendus* du 31 janvier 1955.)

Note présentée le 24 janvier 1955, de MM. *Jean Moreau* et *Jean Bardolle*, Détermination par diffraction électronique de la constitution des films d'oxydes formés à la surface du fer :

Page 524, 10e ligne en remontant, *au lieu de* On sait que l'oxydation sèche des surfaces métalliques..., *lire* On sait que l'oxydation sèche des surfaces de fer....



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 MARS 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **René Perrin**, élu Membre de la Section des applications de la science à l'industrie le 10 janvier 1955 en remplacement de M. *René Barthélemy*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles. M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal officiel de la République française* annonçant que, par décret du 1er mars 1955, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 9 mars, de M. **Jean Chazy** et celui de Sir **Alexander Fleming**, survenu à Londres, le 11 mars. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil et donne ensuite la parole à M. **André Danjon**, puis à M. **Léon Binet**, pour la lecture des Notices nécrologiques.

Notice nécrologique sur Jean Chazy, *Membre de la Section d'Astronomie*,
par M. **André Danjon**.

Jean-François Chazy naquit le 15 août 1882 dans l'ancienne capitale du Beaujolais, Villefranche-sur-Saône, où son père, issu d'une famille de fermiers, possédait une filature. Il fit de brillantes études au Collège de Mâcon, puis au Lycée de Dijon. En 1902, il remporta un premier prix de mathématiques au Concours Général et il fut admis simultanément à l'École Polytechnique et à l'École Normale. Trompant l'attente des siens, qui voyaient en lui un futur ingénieur et le successeur désigné de son père à la tête de l'industrie familiale, il opta pour l'École Normale, où il devait

avoir pour camarades de promotion nos confrères Arnaud Denjoy et Paul Pascal.

Après avoir subi avec succès les épreuves de l'agrégation de mathématiques en 1905 et accompli une année de service militaire, il est successivement boursier de la Faculté des Sciences, pensionnaire de la Fondation Thiers et titulaire d'une bourse Commercy, préparant, sous la direction de Paul Painlevé, une thèse de doctorat qu'il soutient en 1910.

L'année suivante, il est nommé maître de conférences à Grenoble, et quelques mois plus tard, à Lille. Mobilisé aux Armées pendant la première guerre mondiale, il recevait la croix de guerre avec la citation suivante : « Officier savant et courageux. A donné avec une exactitude remarquable et dès les premiers coups la position de la pièce à très longue portée qui tira sur Paris en mai et juin 1918. »

A son retour à Lille en 1919, il fut nommé à la chaire de calcul différentiel et intégral, dont il resta titulaire jusqu'en 1933; mais, dès 1925, il avait quitté Lille pour Paris, où la Faculté des Sciences lui confia successivement divers enseignements. C'est ainsi qu'il suppléa Paul Painlevé dans la chaire de mécanique analytique et mécanique céleste, et Paul Montel dans la chaire de mécanique rationnelle. Il devait, plus tard, occuper successivement ces deux chaires, succédant à Paul Montel en 1934, et à Gaston Julia en 1941. L'heure de la retraite sonna pour lui en 1953; il l'accueillit avec une résignation apparente qui dissimulait mal sa mélancolie. L'idée de ne plus enseigner lui était amère, et c'est à regret qu'il s'éloignait de sa chaire magistrale, de ses fonctions d'examinateur à l'École Polytechnique, et de la chaire d'analyse et mécanique de l'École Centrale des Arts et Manufactures.

Pendant 43 ans, il s'était dévoué à l'enseignement, apportant à la préparation de ses leçons le soin minutieux dont témoignent ses ouvrages didactiques. Ses étudiants appréciaient sa parole directe, simple et claire, et cependant, il ne rusait pas avec les difficultés qu'il se plaisait à souligner. Ceux dont il dirigeait les recherches, intimidés au premier abord par ce maître qui exigeait un effort personnel soutenu, ne tardaient pas à découvrir en lui un homme foncièrement bon, plein de sollicitude et qui savait être indulgent sans aller pourtant jusqu'à la complaisance. Lorsqu'il exposait les titres de l'un d'eux à l'occasion d'une candidature, il lui arrivait souvent de mêler les critiques aux éloges, mais sa rude franchise, tempérée d'humour, disposait l'auditoire en faveur de son candidat. Ce qui, chez un autre que Jean Chazy eût été une tactique, n'était chez lui qu'une habitude d'esprit, un besoin d'équité poussé à l'extrême.

Ses premières recherches avaient eu pour objet la détermination des équations différentielles du troisième ordre à points critiques fixes, dans la voie ouverte par Fuchs, Poincaré, Picard et Painlevé. Pour en apprécier

la valeur, il suffit de se reporter au rapport de Painlevé sur l'attribution du Grand Prix des Sciences Mathématiques en 1912; notre illustre confrère y résumait la thèse de Jean Chazy, en insistant sur les qualités d'ingéniosité et de pénétration de son auteur, et sur l'originalité et l'importance de ses résultats.

Mais la partie essentielle de l'œuvre de Jean Chazy, celle que l'Académie a tenu à consacrer en l'élisant en 1937 dans sa Section d'Astronomie, se rapporte à la mécanique céleste et au mouvement des planètes. Il avait eu, dès 1912, l'occasion d'enseigner la mécanique céleste à Lille. Sundman venait alors de publier sa solution du célèbre problème des trois corps. Or, cette solution répondait mal aux espérances des astronomes, parce qu'elle ne rendait pas compte du caractère presque périodique des mouvements planétaires, et qu'elle ne fournissait pas la moindre information sur la nature des trajectoires possibles.

C'est cette dernière lacune que Chazy se proposa de combler en combinant les méthodes simples, mais décevantes dans leurs résultats, de Sundman, et les méthodes plus subtiles, mais d'une utilisation hérissée de difficultés, dont Poincaré avait donné le principe. Il parvint au but, d'une part, en considérant comme Sundman la solution en fonction analytique du temps, en étudiant les points singuliers de cette solution et les développements correspondants; d'autre part, en appliquant la théorie des invariants intégraux, et grâce à une extension des travaux de Poincaré sur les courbes définies dans le domaine réel par les équations et systèmes différentiels des premier et deuxième ordres. En étudiant le point singulier $t=\infty$, il obtint une classification qualitative des trajectoires du problème des trois corps en sept classes distinctes, comparable à la classification des trajectoires elliptiques, paraboliques et hyperboliques du problème des deux corps. Diverses conséquences, qu'il n'est pas possible de rappeler ici, ont été tirées de ce résultat fondamental par Chazy et ses élèves, et la moisson n'est pas achevée.

Par cette découverte qui fera vivre son nom, il a renouvelé l'un des chapitres les plus importants et les plus difficiles de la mécanique céleste, celui de la stabilité des mouvements. Par là, son œuvre touche à la cosmogonie; mais par d'autres côtés, elle touche aussi à des problèmes astronomiques d'un caractère purement technique. Il suffira d'un exemple entre plusieurs autres.

Lorsqu'il préparait son ouvrage, bientôt classique, sur *La théorie de la Relativité et la Mécanique céleste*, Jean Chazy avait noté un désaccord sensible entre les valeurs numériques des perturbations du périhélie de Mercure selon Le Verrier et selon Newcomb. D'autres avaient signalé ce désaccord sans en découvrir la cause. En révisant patiemment le détail des calculs, Chazy s'aperçut que la différence était due à une dualité de

notations, et il la fit disparaître, contribuant ainsi à l'établissement de l'une des preuves astronomiques de la relativité.

Les astronomes voyaient en Jean Chazy le mathématicien qui, presque seul de sa génération, leur avait apporté un concours efficace, et dont les travaux avaient maintenu en France la grande tradition des créateurs de la mécanique céleste. A qui s'adresseront désormais les chercheurs que leurs tendances et leur formation orienteront vers l'astronomie mathématique ? Sa robuste apparence, la jeunesse intellectuelle et physique qu'il avait conservée nous faisaient espérer qu'il resterait longtemps leur guide. Après lui, qui les formera ? Lorsque de pareilles questions se posent à la disparition d'un homme de science, c'est qu'il a été un Maître, au sens plein et fort du terme.

Terrassé en quelques jours par la maladie, Jean Chazy s'est éteint à Paris le 9 mars. L'Académie exprime à Mme Chazy, à ses enfants et à ses petits-enfants son émotion et sa sympathie.

Notice nécrologique sur Sir Alexander Fleming, *Associé étranger de l'Académie des Sciences*, par M. **Léon Binet**.

La mort de Sir **Alexander Fleming** met en deuil la biologie et la médecine et il est naturel que notre Compagnie tienne, aujourd'hui, à exprimer la douloureuse tristesse qu'elle ressent et aussi à déclarer, une fois de plus, sa profonde gratitude pour l'œuvre accomplie par ce génial chercheur. Voulez-vous qu'ensemble nous résumions le merveilleux roman scientifique qu'il a su écrire ?

Tous les biologistes savaient, pour les avoir suivies avec intérêt, les patientes recherches de Fleming sur la physiologie microbienne : les travaux de ce savant sur les antiseptiques, synthétiques et naturels, sont connus du monde physiologique tout entier. Faut-il rappeler ses originales recherches sur le pouvoir antibactérien du blanc d'œuf, sur le pouvoir antibactérien de différents liquides organiques, comme les larmes et le mucus nasal ?

C'est au cours de ses minutieuses recherches sur les staphylocoques en 1928, à l'hôpital Sainte-Marie de Londres, que le Professeur Alexander Fleming fit cette expérience fondamentale, devenue aujourd'hui classique et qui passera définitivement dans l'histoire.

Une culture de staphylocoques s'est trouvée contaminée par une moisissure provenant de l'atmosphère du laboratoire.

Au lieu de jeter cette préparation, notre savant la retient, l'examine,

l'étudie, l'analyse et remarque qu'au voisinage de la colonie de moisissures les staphylocoques disparaissent.

C'est une bataille de la moisissure et du staphylocoque, dans laquelle la première semble solidement armée. Comment expliquer pareil antagonisme ?

On cultive la moisissure : c'est le *Penicillium notatum*, qui pousse parfaitement vers 26° sur bouillon et met en liberté une substance antibactérienne, antimicrobienne, qui va recevoir le nom de pénicilline.

La puissance de cet agent est considérable puisqu'un liquide de culture arrête le développement de certains microbes, même quand il est dilué 800 fois; « Il est deux à trois fois aussi fort qu'une solution pure d'acide phénique. Il arrête le développement du staphylocoque, du streptocoque, du gonocoque, du méningocoque, du pneumocoque, du bacille diphtérique ».

Pour illustrer cette action, on trace, enseigne alors le Professeur Fleming, sur un milieu de gélose un sillon pénicillé : puis on ensemence perpendiculairement à ce sillon et en traînées du staphylocoque, du streptocoque, du gonocoque, du pneumocoque, du méningocoque; la lyse se produit pour ces divers microbes au contact de la rigole imprégnée de pénicilline. Par contre, le colibacille et le bacille de l'influenza résistent.

Puissant, ce bouillon n'est pas toxique, pas plus toxique qu'un bouillon neuf, sans culture et, en 1929, Alexander Fleming va écrire : « Cela pourrait être un antiseptique efficace que l'on appliquerait ou injecterait dans les régions infectées par les microbes qui lui sont sensibles » et, en 1931, dans un article sur l'utilisation des antiseptiques, il ajoute : « Il est très probable que cette substance ou un produit chimique de même nature pourra être utilisé dans le traitement des plaies septiques ».

Quelle merveilleuse histoire !... Quelle étonnante découverte qui doit nous conduire à méditer.

Ne prononçons pas le mot de hasard. Louis Pasteur nous a appris que le hasard ne favorisait que les esprits préparés. Les savants de qualité retiennent des expériences que les travailleurs ordinaires ne remarquent pas.

Vous savez tous la suite des travaux poursuivis en Angleterre après les expériences fondamentales de Sir Alexander Fleming. L'École d'Oxford, en 1939 et en 1940, grâce à Florey et à Chain, étudie dans ses détails les problèmes portant sur la purification, le dosage, l'élimination, le mode d'action et les applications à l'homme de la pénicilline.

Puis, c'est aux États-Unis, la production industrielle de ce précieux médicament, dans des usines ressemblant d'une manière frappante aux usines de caoutchouc synthétique ou aux raffineries de pétrole.

Enfin en 1944, sur le sol de France, tombent du ciel, par parachutes, à la fois des armes et des munitions pour libérer le pays, des flacons de pénicilline pour sauver les blessés.

On sait la puissance thérapeutique de la pénicilline qui semble bien avoir un rôle spécifique dans de nombreuses infections. Faut-il citer toutes les infections à staphylocoques, les infections à streptocoques hémolytiques, à streptocoques anaérobiques, les infections à pneumocoques, à gonocoques, à méningocoques, dans les cas de suppurations pulmonaires chroniques, les infections du type Vincent et aussi souligner l'importance de cet agent comme préparation anti-infectieuse aux interventions chirurgicales, dans le traitement des infections post-traumatiques et des suites post-opératoires ? Son rôle comme médicament anti-syphilitique est indiscutable et étonnant.

On sait aujourd'hui que la pénicilline peut être associée aux sulfamides et aux autres agents antibiotiques nés dans la suite et que nous soulignons parce que la pénicilline a été le point de départ de leurs recherches et de leur découverte.

S'il fallait faire une démonstration frappante de la puissance thérapeutique de la pénicilline, il suffirait de souligner, grâce à elle, l'arrêt de l'endocardite maligne; la maladie dite d'Osler qui jadis tuait à coup sûr, est aujourd'hui arrêtée par la pénicillothérapie, à la condition qu'elle soit appliquée avec force et avec durée. Et puis comment ne pas souligner aussi combien la pneumonie est jugulée par cet agent ? On admettait jadis que la pneumonie était la fin naturelle des personnes âgées. Or on possède un agent non toxique — la pénicilline — qui permet aujourd'hui de garder dans le monde des vivants des sujets qui auraient sûrement succombé à cette infection.

Une revue contemporaine parlant de la pénicilline écrivait récemment :

« Née dans le merveilleux, la pénicilline reste égale à sa légende. L'apparition de nouveaux antibiotiques n'a pas fait pâlir son étoile. Le chirurgien comme le médecin ne conçoivent plus sans elle l'exercice de leur art. »

Titulaire du Prix Nobel, modeste et désintéressé, Fleming venait souvent en France dans les laboratoires et dans les hôpitaux, y faisant des conférences en langue anglaise, demandant à M[me] Fleming, sa collaboratrice, de faire des causeries en langue française. Il était Commandeur de la Légion d'Honneur et Docteur *Honoris causa* de l'Université de Paris. Les médecins et les chirurgiens, les biologistes et les bactériologistes, les malades et les blessés, le monde entier, s'inclinent devant la mémoire de Sir Alexander Fleming qui fut un des savants les plus importants de notre époque, un chercheur génial qui rentre parmi les grands, les vrais bienfaiteurs de l'humanité.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés sur la polygonisation de l'aluminium.* Note de MM. **Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**.

Les auteurs ont constaté que la méthode de Burgers et Tiedema, utilisée pour la préparation de monocristaux dont l'orientation est déterminée à l'avance, n'est pas applicable dans le cas de l'aluminium très pur par suite de l'apparition prématurée de la polygonisation. L'introduction de traces de lithium permet d'éviter ce phénomène et d'obtenir la recristallisation sous forme de monocristaux.

Burgers et Tiedema [1] ont mis au point une méthode qui permet de préparer des monocristaux d'aluminium dont l'orientation peut être choisie à l'avance. Ces auteurs font croître, par un recuit, un germe monocristallin d'orientation connue dans une plaquette à grains fins qui a été écrouie de la quantité critique. Cette plaquette, ou matrice du gros cristal, est elle-même orientée d'une manière convenable par rapport au germe grâce à une torsion et à un pliage.

Nous avons constaté que cette méthode donne les résultats attendus avec l'aluminium de pureté technique (par exemple de titre 99,5). Mais elle ne peut être utilisée dans le cas de l'aluminium raffiné de titre 99,99. Cette observation nous a conduit à étudier la recristallisation, dans ces mêmes conditions, de l'aluminium de différentes puretés.

Nous avons préparé des éprouvettes de 1 mm d'épaisseur avec de l'aluminium de différents titres et nous les avons soumises aux traitements thermiques et mécaniques suivants : l'éprouvette laminée est chauffée à 600° par passage rapide dans un four pour produire une recristallisation primaire à grains fins. Elle subit ensuite l'écrouissage critique de 2 % par traction, et finalement l'éprouvette recristallise en gros cristaux par passage lent dans le four dont la température est réglée à 630°.

Par application de la technique de Burgers et Tiedema nous avons pu préparer dans ces conditions de longues plaquettes monocristallines d'aluminium technique (15×300 mm) qui présentent une orientation déterminée à l'avance. Mais dans le cas de l'aluminium pur (99,99) et même à partir d'un titre inférieur, 99,95, on constate que le développement des germes se trouve rapidement arrêté et l'on obtient finalement une plaquette polycristalline.

L'étude micrographique et également l'observation des taches de Laue focalisées à grande distance nous a permis de constater que ces cristaux d'aluminium pur présentaient généralement la sous-structure

---

(1) T. J. Tiedema, *Acta Cryst.*, **2**, 1949, p. 261.

propre au phénomène de polygonisation, tandis que les monocristaux d'aluminium technique ne la présentaient en aucun cas. Nous retrouvons dans ces expériences sur l'aluminium ce qui avait été mis en évidence sur le fer très pur par J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron ([2]). En effet, sur le fer très pur, on observe que l'apparition prématurée de la polygonisation empêche également le développement des cristaux de grandes dimensions.



Aluminium de titre 99,99 polygonisé. On remarquera que les joints de grains sont mis en évidence par l'arrêt brusque des sous-joints. G = 10.

Nous avons étudié l'influence des impuretés sur ce phénomène en introduisant du lithium dans l'aluminium 99,99. Cette impureté nous a paru particulièrement indiquée en raison de sa faible masse atomique et de sa volatilité. L'alliage aluminium-lithium que nous avons préparé contient 0,04 % en poids de lithium, soit 0,16 atomes % et dans ces conditions on n'observe plus la polygonisation. On retrouve cette propriété par élimination plus ou moins complète du lithium.

Des expériences sont actuellement en cours pour déterminer la concentration minimum des différents atomes étrangers qui empêchent l'apparition du phénomène de polygonisation dans les conditions de nos expériences.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Ombellifères. Développement de l'embryon chez les* Ammi. Note (*) de M. **René Souèges**.

Les lois du développement de l'embryon, chez les *Ammi*, se sont montrées conformes à celles qui ont été établies au sujet des autres Amminées. Des différences d'ordre secondaire ont pu seulement être observées dans l'orientation des premières parois, dans la formation d'octants véritables et dans l'origine de la partie centrale de la coiffe.

Deux espèces du genre *Ammi* ont été étudiées : l'*Ammi majus* L. et l'*Ammi Visnaga* Lam. Les formes rencontrées dans cette dernière se sont montrées, à quelques différences accidentelles près, semblables à celles qu'a présentées la première. Dans les deux cas, les règles du développement embryonnaire sont conformes à celles qui ont été établies au sujet de deux autres représentants de la tribu des Amminées examinés jusqu'ici, l'*Apium inundatum* Reich. (*Helosciadium inundatum* Koch) (1) et l'*Anthriscus Cerefolium* Hoffm. (2).

L'étude embryogénique des Ombellifères est, en général, longue et difficile, en raison du nombre considérable d'ovaires et de jeunes achaines où ne se rencontrent pas d'embryons en voie de développement. Mais c'est surtout au sujet des *Ammi* que nos recherches ont été peu fructueuses, que se sont multipliés les insuccès. Michel Pointet (3) qui a consacré dernièrement un excellent travail à la morphologie, externe et interne, à la systématique et à la chimie des fruits de l'*Ammi Visnaga*, ayant remarqué, par l'examen de coupes longitudinales, que, dans la majorité des cas, ces fruits étaient stériles, a procédé à des essais de germination sur papier humide, à la température de 20°, pour se faire une idée du degré de cette stérilité. Il a constaté que, avec de faibles variations selon le poids des achaines, leur volume ou leur âge (1 à 3 ans), le pourcentage des germinations oscillait autour d'une moyenne voisine de 5 %, allant jusqu'à 9-13 % dans certains lots, mais n'atteignant que 1-7 % dans d'autres. Ajoutons que Pointet n'a pu tenir compte du nombre incalculable d'ovaires qui avortent et qui tombent avant d'acquérir les caractères extérieurs d'un fruit d'apparence normale. Si l'on ajoute encore que, au terme des longues manipulations auxquelles on doit se livrer pour obtenir des préparations propres à l'observation, on rencontre rarement des formes embryonnaires en position favorable, sectionnées selon leur axe ou offrant des stades qui n'ont pas encore été observés, on comprendra que beaucoup de temps et une grande constance ont été nécessaires pour mener à bonne fin ces études embryogéniques, chez les Ombellifères en général et tout particulièrement chez les *Ammi*.

(*) Séance du 7 mars 1955.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 128.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 141.

(3) M. Pointet, *Thèse Doct. Univ.* (*Pharmacie*), Paris, 1954, p. 141.

Les figures 1 à 4 permettent d'assister à la construction de la tétrade *première*, linéaire, de la catégorie C_2, comportant quatre éléments superposés. Les deux éléments inférieurs se séparent généralement avant les deux autres, aux dépens de la cellule basale, *cb* (*fig.* 2 à 3); plus tard, ils se segmentent eux-mêmes transversalement comme le démontrent les figures 7, 12, 13; mais ils peuvent aussi se diviser, plus ou moins tôt, longitudinalement ou obliquement; ils engendrent finalement un suspenseur massif plus ou moins allongé dont, par les figures 10 à 13, 15, 18, 21 et 22, on peut se faire une idée du mode de construction, de la forme et des dimensions atteintes au terme de la vie proembryonnaire.

Les deux éléments supérieurs de la tétrade, *cc* et *cd*, se divisent à leur tour transversalement pour donner naissance à une tétrade *seconde*, en C_2 encore, formée des quatre éléments superposés *ce* ou *l*, *cf* ou *l'*, *m* et *ci*. A ce stade, le proembryon est composé de huit

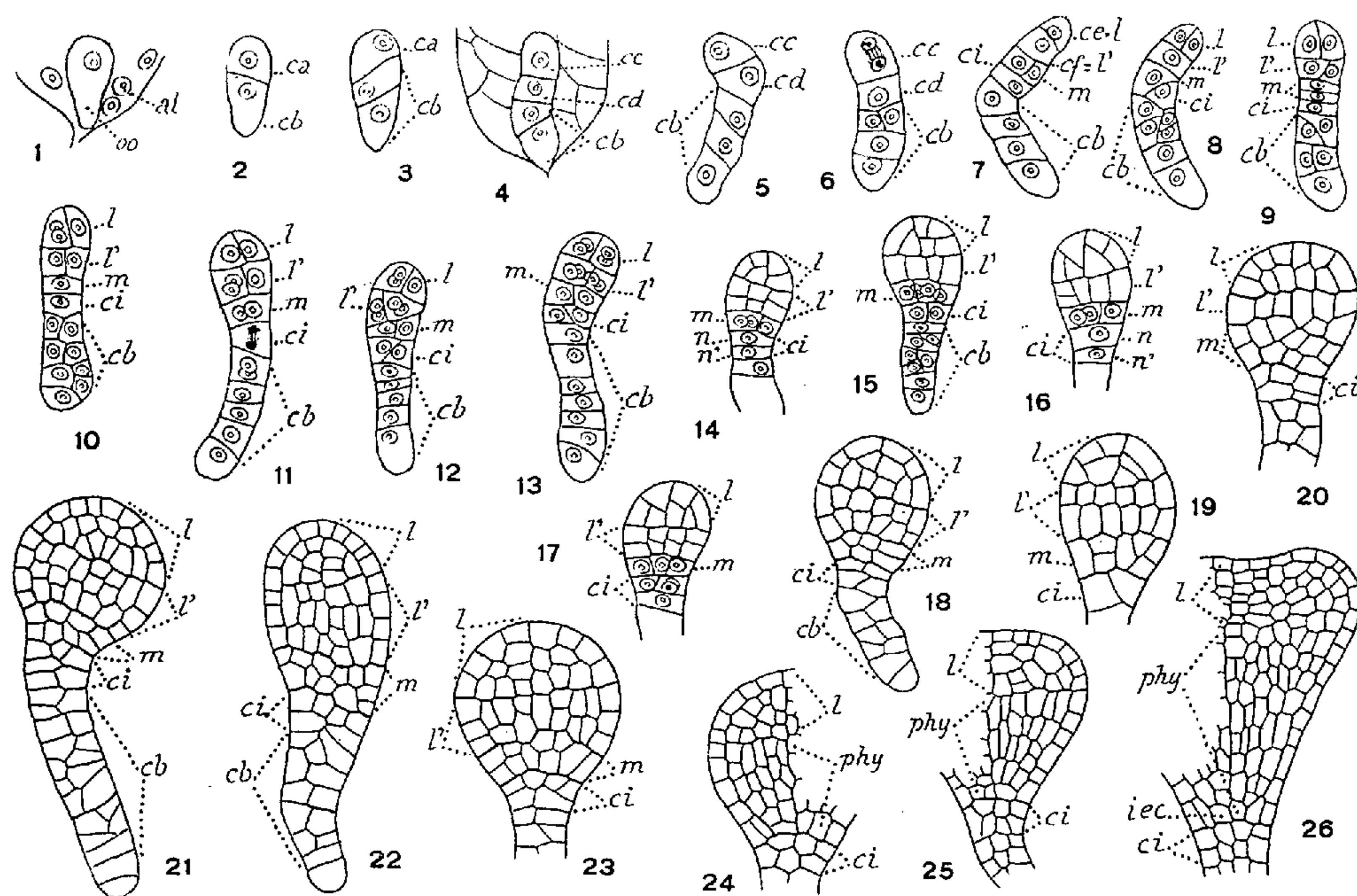


Fig. 1 à 26. — *Ammi majus* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon : *oo*, oospore; *al*, albumen; *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire; *cb*, cellule basale ou suspenseur; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*, mères de la tétrade seconde; *ce* ou *l*, cellule terminale de cette tétrade ou partie cotylée *s. lato*; *cf* ou *l'*, cellule subterminale de cette tétrade ou partie supérieure de l'hypocotyle; *m*, cellule intermédiaire de la même tétrade ou partie inférieure de l'hypocotyle ; *ci*, cellule inférieure de la même tétrade ou primordium de la coiffe; *n*, et *n'*, cellules-filles de *ci*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *phy*, partie hypocotylée. (G = 320).

éléments en série linéaire ; il n'a pas été possible de rencontrer cette forme type octocellulaire; mais, en 7, on peut reconnaître les huit étages correspondants, l'élément *m* s'étant déjà cloisonné longitudinalement; en 8, *m* et *ci* se sont séparés par une cloison oblique; en 9, *m* s'est divisé transversalement.

Les deux blastomères supérieurs, *ce* ou *l* et *cf* ou *l'*, se segmentent verticalement (*fig.* 8, 9) et engendrent ainsi deux dyades superposées ayant valeur de quadrants; les divisions suivantes, dans ces quadrants, sont généralement verticales, méridiennes, donnant deux étages de quatre cellules circumaxiales homologues d'octants (*fig.* 10, 11, 13).

Dans les octants supérieurs, en *ce* ou *l*, les cloisons sont le plus souvent anticlines (*fig.* 14

à droite, 16, 17 à gauche) rarement périclines (*fig.* 15 à gauche, 16 à droite); en 14 à 17, 19, 20, on peut voir comment se disposent les parois suivantes; en 18, 21, deux assises sous-épidermiques se sont constituées; plus tard, il en apparaît une troisième (*fig.* 22 à 25) et même d'autres plus ou moins aplaties (*fig.* 26). En aucun cas, dans cette région originaire de *ce* et représentant la partie cotylée *s. lato*, on ne peut établir de démarcation entre tissu épiphysaire et partie cotylée *s. stricto*.

Dans les octants inférieurs, en *cf* ou *l'*, aux premières cloisons le plus souvent longitudinales (*fig.* 15) succèdent très tôt des parois transversales (*fig.* 14, 16, 17) qui font apparaître deux assises (*fig.* 18, 19), puis un plus grand nombre (*fig.* 23 à 26), Ces assises donnent naissance à la partie supérieure de l'hypocotyle correspondant au primordium de la tige hypocotylée.

Le blastomère *m*, qui, en 13, offre deux éléments juxtaposés, par divisions d'abord verticales (*fig.* 14 à 17) puis transversales, donne deux assises cellulaires (*fig.* 18, 19, 21) génératrices de la partie inférieure de l'hypocotyle, autrement dit du primordium de la racine; les cellules adjacentes à l'axe, les plus inférieures de cette partie, représenteraient les initiales de l'écorce de cet organe. Aux stades proembryonnaires, parfois de très bonne heure, il est difficile de reconnaître les limites exactes des deux parties de l'hypocotyle (*fig.* 20, 22, 23); au moment de la naissance des cotylédons (*fig.* 26), ces deux parties arrivent à se confondre.

Le blastomère *ci* (*fig.* 9, 10) se segmente d'abord soit longitudinalement (*fig.* 15), soit obliquement (*fig.* 12, 13), soit transversalement (*fig.* 14, 16), engendrant, dans ce dernier cas, deux éléments superposés *n* et *n'*. Quelles que soient les directions de ces premières parois, *ci* se décompose, en règle générale, en deux assises (*fig.* 20, 23 à 25) qui contribuent l'une et l'autre à la construction de la partie moyenne de la coiffe.

En somme, il n'y a pas lieu de séparer, du point de vue embryogénique, les *Ammi* des deux autres représentants de la tribu des Amminées qui ont été examinés jusqu'à ce jour. Dans les trois cas, les règles essentielles du développement sont les mêmes et peuvent être traduites dans des tableaux récapitulatifs comparables. Deux caractères secondaires, et assez inconstants, rapprochent les *Ammi* de l'*Apium inundatum* et les séparent, par contre, de l'*Anthriscus Cerefolium*; ce sont, en premier lieu, l'apparition de quatre octants supérieurs et de quatre octants inférieurs à la quatrième génération à partir de la cellule apicale, en second lieu, la participation de tous les éléments issus de *ci* à la construction du primordium de la coiffe. On peut ajouter que, chez les *Ammi*, les tout premiers cloisonnements sont moins réguliers que chez les deux autres espèces.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Sur le comportement spatial d'accouplement et ses variations, dans le Complexe biologique du Moustique commun* Culex pipiens *L.* Note de M. **Émile Roubaud**.

J'ai signalé naguère [1] des variations raciales ou individuelles du comportement spatial d'accouplement au cours des élevages artificiels,

[1] *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2036.

chez le Culicide *Anopheles claviger* (*bifurcatus*). Certaines tendances initiales à l'accouplement en espace limité disparaissent, par la suite, pour céder la place à l'eurygamie. On peut observer, parmi les peuplements anautogènes du Moustique commun *Culex pipiens*, des variations analogues dans le besoin d'espace pour la fertilisation des femelles.

Chez l'espèce type *Culex pipiens*, ou Moustique rural, l'eurygamie est manifeste ([2]). Même dans des boxes cubant environ 2 m^3, nombre de femelles échappent à la fertilisation. Dans un essai effectué avec une souche de Vendée, deux pontes fécondées seulement furent obtenues de plusieurs dizaines de femelles, avec de nombreux mâles; avec une autre souche, originaire de Belgique, seulement 3 sur 16. Dans une cage réduite à 1/10e de mètre cube la fertilisation a été encore plus difficile : sur 27 femelles de Vendée, avec mâles en surnombre, une seule ponte fécondée fut obtenue. A l'examen, 19 femelles contrôlées furent reconnues non fertilisées.

S'il peut exister quelques différences entre les souches de *pipiens* au point de vue du comportement eurygame, il serait exagéré de dire avec certains auteurs, que certaines souches sont sténogames parce que l'on peut en obtenir la reproduction en captivité, dans de faibles conditions spatiales ([3]).

Dans ces cas l'analyse montre, comme nous l'avons vu pour le *pipiens* de Richelieu, qu'un faible nombre d'individus acceptent la fertilisation en faible espace et que le plus grand nombre ne l'acceptent pas. Il s'agit donc d'un comportement sténogame-limite ou sub-sténogame.

La variété méridionale de *pipiens* que j'ai dénommée *berbericus*, anautogène et anthropophile, présente un comportement sexuel analogue à celui du *pipiens* rural. La souche originaire du midi de la France (Arles) que j'ai étudiée ([4]) ne s'accommode qu'exceptionnellement aussi d'un espace nuptial réduit à 1/10e de mètre cube. Au cours d'un élevage, à trois générations successives, de ce *Culex* dans de telles conditions d'espace, les faits suivants ont été relevés.

A la première génération en captivité, sur une centaine de femelles placées avec des mâles en surnombre, 10 pontes fécondées furent obtenues. A la deuxième génération, quatre seulement, sur plusieurs centaines de femelles et de mâles. A la troisième génération, aucune ponte fertilisée ne fut déposée, sur 35 femelles, mais seulement cinq barquettes non fécondées.

Ces faits montrent : 1° que ce *Culex* se trouve à la limite de ses possibilités sténogames dans les conditions indiquées; 2° que ses aptitudes

---

([2]) E. ROUBAUD, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 10e série, 16, 1933, p. 138 et suiv.
([3]) J. CALLOT et DAO VAN TY, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 36, 1943, p. 229.
([4]) *Bull. Soc. Path. Exot.*, 38, 1955, p. 55 et suiv.

dans ce sens tendent à se réduire de plus en plus au cours de la captivité. C'est exactement ce que j'ai observé pour l'*A. claviger petragnani.*

Cette régression continue de l'aptitude à la fertilisation, en condition sub-sténogame, au cours de la captivité, peut apparaître comme liée à certaines influences dépressives exercées par celle-ci sur les Insectes. En quoi consistent-elles ?

Il faut remarquer, d'abord, que la productivité des femelles est demeurée entière puisque certaines d'entre elles, même non fécondées, ont déposé de fort belles pontes. La déficience n'a paru porter que sur la régression des aptitudes à la pariade en faible espace. La nécessité de vols de plus grande amplitude apparaît alors. Il est permis de penser que des besoins d'oxygénation accrus se sont fait jour chez des moustiques qui ont été déprimés physiologiquement par la captivité. L'accroissement du besoin d'espace correspond à un supplément d'activité musculaire et respiratoire, devenu indispensable pour réactiver les aptitudes sexuelles en sommeil.

Aucune de ces variations de l'eurygamie ne permet de comprendre les particularités sténogames étroites du *Culex autogenicus* (*molestus auct.*) comme dérivées des tendances spatiales plus ou moins réduites manifestées par les *pipiens* anautogènes. Il existe, à ce point de vue, entre les deux types de *Culex* du complexe *pipiens*, une opposition irréductible. Mentionnons, par ailleurs, que chez les autogènes on ne voit jamais, au cours des élevages en captivité, survenir de modifications à la sténogamie. Celle-ci demeure toujours parfaitement rigoureuse, parce qu'elle est générale chez tous les individus, sauf hybridations possibles, et représente une caractéristique fondamentale du groupe *autogenicus*.

ÉCONOMIE RURALE. — *Nouvelle démonstration de l'efficacité du système de prophylaxie de la fièvre aphteuse reposant sur l'application rigoureuse des mesures sanitaires et en particulier de l'abattage. Nécessité d'une Convention sanitaire internationale.* Note (*) de M. **Gaston Ramon.**

A plusieurs reprises, nous avons entretenu l'Académie de l'évolution de l'épizootie de fièvre aphteuse qui a pris naissance en Europe en 1951.

De la série d'études auxquelles nous nous sommes livré, il résultait, comme nous l'avons exposé précédemment [1] que des pays tels que l'*Irlande*, les *États-Unis*, l'*Australie*, la *Nouvelle-Zélande*, le *Japon* plus ou moins menacés par la fièvre aphteuse, ont pu s'en préserver totalement en dressant des barrières efficaces, sous la forme de mesures de protection appropriées : application rigoureuse des règlements de police sanitaire, interdiction

(*) Séance du 7 mars 1955.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 269. *Voir* également G. Ramon, *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **41**, 1954, p. 281 et 820.

des importations d'animaux vivants, de viandes, de denrées fourragères ou autres en provenance des pays où existe la fièvre aphteuse.

D'autres pays, comme la *Grande-Bretagne*, la *Suède*, la *Suisse*, le *Canada* ont pu éviter l'épizootie envahissante et ses désastreuses conséquences, en se libérant des foyers aphteux dès leur apparition grâce à la mise en œuvre opiniâtre du système qui consiste à pratiquer, en premier lieu, l'abattage des animaux atteints ou suspects, associé à d'autres mesures : désinfection des locaux, réglementation de la circulation des animaux et des personnes pendant un temps déterminé et dans une certaine zone autour des foyers, interdiction des foires et marchés, etc. Ce système est seul capable d'assurer la destruction du virus aphteux, d'empêcher sa multiplication et sa diffusion et d'éviter ainsi le retour offensif de la maladie. En fait, au cours de l'épizootie, il a fait largement ses preuves puisqu'il a permis aux pays qui l'ont employé de combattre victorieusement et à relativement peu de frais, la fièvre aphteuse. C'est ainsi que pendant les trois années 1951, 1952, 1953, on a signalé en *Suisse* : 445 foyers ([2]) et 10 526 animaux ont été abattus; en *Grande-Bretagne* : 657 foyers et 97 041 animaux sacrifiés entraînant pour ce dernier pays une dépense totale qui n'excède pas quatre milliards de francs, cette somme étant consacrée, pour la plus grande part, à indemniser les propriétaires des animaux abattus.

Si l'on envisage maintenant le groupe des pays comprenant notamment l'*Allemagne*, la *Belgique*, la *France*, l'*Italie*, etc. qui n'ont pas fait ou n'ont pu faire, à aucun moment, usage du système reposant sur l'abattage et sur l'application rigoureuse des mesures sanitaires et qui ont basé la lutte contre l'épizootie aphteuse sur la pratique de la vaccination, on constate que ces pays ont payé un lourd, souvent très lourd tribut à l'épizootie.

Comme nous l'avons montré antérieurement, si la vaccination a pu protéger isolément et momentanément certains troupeaux, elle n'a eu aucune influence sur la marche de l'épizootie pour les raisons que nous avons déjà données : pouvoir immunisant insuffisant des vaccins, faible durée de l'immunité conférée, apparition de types et de variantes de virus, etc. Ainsi, par exemple, au cours des trois années 1951, 1952, 1953, il y a eu en Allemagne 211 519 foyers; en Belgique 61 592 foyers avec 1 494 055 animaux touchés par la fièvre aphteuse; en France 339 645 foyers et 5 789 382 animaux malades et suspects renfermés dans ces foyers; on peut évaluer à plus de 100 milliards les dommages causés à l'économie française.

D'ailleurs, la pratique même généralisée de la vaccination n'a pas mis à l'abri des recrudescences de l'épizootie car contrairement à l'abattage, la vaccination ne supprime pas le virus lequel comme le feu qui couve peut, à chaque instant, rallumer des foyers de maladie et celle-ci poursuit sa marche, soit sous sa forme épizootique, soit sous sa forme enzootique ou sporadique. C'est ce que montre le tableau que nous avons dressé et qui rend compte de l'évolution de la fièvre aphteuse dans divers pays, pendant l'année 1954.

Il ressort de ce tableau que dans les pays qui, comme l'Allemagne, la Belgique, la France, l'Italie ont eu recours, pour le principal, à la vaccination, sans employer l'abattage, la maladie a, durant l'année 1954, continué de sévir avec plus ou moins d'intensité. Ainsi en France, si au mois de janvier 1954 il n'y avait eu que 37 foyers nouvellement apparus,

([2]) Le foyer désigne la ferme, l'exploitation infectée.

au mois de décembre on enregistrait 298 foyers nouveaux presque tous localisés dans une trentaine de départements situés au Sud de la Loire. En Italie, si au mois de janvier 1954 on n'avait constaté que 103 foyers nouveaux, en décembre on dénombrait 1906 foyers nouveaux.

Évolution de la fièvre aphteuse pendant l'année 1954.

	Janv.	Fév.	Mars.	Avr.	Mai.	Juin.	Juil.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
A. Pays dans lesquels la lutte contre la fièvre aphteuse est basée, pour le principal, sur la pratique de la vaccination :												
Allemagne	52	42	36	12	6	19	18	32	16	132	86	30
Belgique	241	174	78	64	37	20	19	4	15	28	13	7
France	37	75	51	70	29	37	22	43	48	48	80	298
Italie	103	296	410	262	325	377	238	210	588	619	1116	1906

Ces pays n'ont en aucun cas pratiqué l'abattage.

	Janv.	Fév.	Mars.	Avr.	Mai.	Juin.	Juil.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.
B. Pays ayant mis en œuvre le système reposant sur l'abattage des animaux malades ou contaminés et sur l'application des règlements sanitaires :												
Grande-Bretagne	2	6	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Suède	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Suisse	—	1	—	1	3	—	—	—	—	—	—	—
Canada	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pays-Bas	22	8	1	1	—	—	2	—	—	—	—	—
Danemark	21	9	7	1	2	1	—	—	—	—	—	2

La Grande-Bretagne et le Canada n'ont fait usage de la vaccination à aucun moment.

La Suède, la Suisse ont employé la vaccination à des degrés divers; le plus souvent la vaccination était pratiquée « en anneau » autour des foyers primitivement éteints par l'abattage. Les Pays-Bas, le Danemark ont fait une large utilisation de la vaccination au cours de l'épizootie. Elles ont mis en œuvre l'abattage au déclin de cette épizootie.

Il ressort encore de ce même tableau que la fièvre aphteuse a pratiquement disparu des pays qui ont fait usage du système qui repose sur l'utilisation de l'abattage et sur l'application stricte des règlements sanitaires, soit au début et au cours de l'épizootie — il en est ainsi de la Grande-Bretagne, du Canada, de la Suède, de la Suisse — soit au déclin de l'épizootie comme les Pays-Bas et le Danemark, ceux-ci ayant, en outre, usé largement de la vaccination alors que la Grande-Bretagne et le Canada ne l'ont jamais utilisée et la Suède et la Suisse très partiellement.

Les pays qui sont maintenant débarrassés de la fièvre aphteuse peuvent exporter, pour leur plus grand avantage, du bétail vivant, des animaux

reproducteurs, des viandes, des produits laitiers tandis que ces exportations sont interdites aux pays où existe toujours la fièvre aphteuse, ce qui est très préjudiciable non seulement à l'intérêt propre de ces pays mais aussi à l'économie mondiale à une époque où les pays en surproduction animale devraient diriger leurs excédents vers les régions que l'on qualifie de « sous-développées » et dont les populations sont sous-alimentées.

Nous avons donc, dans tous ces faits, une démonstration nouvelle de l'efficacité et de la très grande supériorité du système que nous avons sans cesse préconisé depuis trois ans ([3]).

Cependant, pour avoir son plein effet c'est-à-dire pour aboutir à l'éradication de la fièvre aphteuse sur un continent comme l'Europe par exemple, et aussi sur d'autres continents, le système qui a donné toutes les preuves de sa valeur dans divers pays, doit être généralisé ce qui n'exclut pas la pratique de la vaccination, dans certains cas et dans certaines circonstances, au moyen d'un vaccin amélioré dans ses qualités immunisantes ([4]). On peut avoir la certitude qu'un système de ce genre appliqué, en vertu d'un accord international, dans la grande majorité des pays sinon dans tous, permettra de réaliser dans l'avenir la prophylaxie de la fièvre aphteuse dans le monde comme il l'a assurée déjà dans un certain nombre de pays.

Pleinement conscient des ravages que causent les épizooties de fièvre aphteuse et dont la France elle-même a subi et continue de subir durement les désastreuses conséquences, le Gouvernement français, à l'instigation de M. André Mayer, et sur l'invitation formelle de l'Assemblée nationale ([5]), a pris l'initiative de faire établir et de proposer une Convention sanitaire internationale pour la prophylaxie mondiale de la fièvre aphteuse. A cet effet, il doit réunir très prochainement une Conférence d'experts techniciens chargés d'étudier et d'élaborer une telle Convention. Cette conférence définira les mesures que les Gouvernements s'engageraient à mettre en œuvre pour libérer l'Élevage de l'un de ses plus grands fléaux.

Il est souhaitable que dans l'intérêt de l'Économie mondiale tout entière, l'initiative du Gouvernement français soit couronnée de succès.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau un Ouvrage polycopié consacré à la *Bio-bibliographie du Professeur René Leriche*, par Claire Laliberté avec une lettre-préface de Maurice Gervais.

([3]) *Voir* notamment *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1106; **235**, 1952, p. 333; **238**, 1954, p. 975. On trouvera l'énumération complète de nos publications sur ce sujet dans le *Bull. Off. internat. des Épizooties*, **41**, 1954, p. 820.

([4]) G. Ramon, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 629.

([5]) Projet de résolution adopté par l'Assemblée nationale dans sa séance du 4 mars 1955,

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, Sir **Harold Spencer Jones** et M. **Selman Waksman** sont élus pour occuper deux des places d'Associés étrangers nouvellement créées.

CORRESPONDANCE.

M. **Émile-F. Terroine** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'économie rurale, par la mort de M. *Albert Demolon*.

L'Académie est informée de la Cérémonie qui aura lieu à Metz, le 30 mars 1955, pour l'inauguration d'une plaque qui sera apposée sur la façade de la Manufacture des Tabacs, à la mémoire d'**Eugène Rolland** (1812-1885), qui fut Membre de l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le virus des Bashi*, par Paul Giroud et Jean Jadin, in *Mémoires* de l'*Académie royale des sciences coloniales* de Bruxelles.

2° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de le Découverte*, Série A, nos 199, 200, 201; Série D, nos 33, 34.

3° *Comptes rendus du Comité national français de Géodésie et géophysique, année* 1953, publiés par le Secrétaire général, André Gougenheim.

4° Tokyo Jikeikai School of medicine. *Jikeikai medical Journal*, Vol. 1, n° 1.

5° Kanazawa University (Japon). *The science reports*. Vol. 1, nos 1, 2; Vol. 2, n° 1, 2.

6° Kumamoto University (Japon). Faculty of science. *Kumamoto Journal of science*. Series A (*Mathematics, Physics and Chemistry*), Vol. 1, nos 1, 2, 3, 4; Series B (*Biology and Geology*), nos 2, 4.

ALGÈBRE. — *Conditions graphiques pour que toutes les racines d'une équation algébrique soient à parties réelles négatives*. Note (*) de M. **Dusan Mitrović**, transmise par M. Léopold Escande.

Il existe de nombreux procédés d'étude du problème proposé. Nous avons l'intention d'indiquer ici une méthode graphique qui nous paraît d'application pratique plus simple que les critériums usuels.

(*) Séance du 7 mars 1955.

Soit donnée l'équation algébrique

$$f(\mathrm{Z}) = \mathrm{Z}^n + a_1 \mathrm{Z}^{n-1} + \ldots + a_{n-1}\mathrm{Z} + a_n = 0 \tag{1}$$

où tous les coefficients sont réels. Nous allons d'abord considérer a_{n-1} et a_n comme les variables ξ et η. En posant $\mathrm{Z} = ti$, on déduit de (1) le lieu géométrique correspondant dans le plan $\mathrm{O}\xi\eta$ aux racines purement imaginaires :

$$\begin{cases} \xi = a_{n-3}t^2 - a_{n-5}t^4 + a_{n-7}t^6 - \ldots, \\ \eta = a_{n-2}t^2 - a_{n-4}t^4 + a_{n-6}t^6 - \ldots. \end{cases} \tag{2}$$

D'autre part, considérons le contour C constitué par l'axe imaginaire entre $-\mathrm{R}i$ et $+\mathrm{R}i$ et par le demi-cercle $|\mathrm{Z}| = \mathrm{R}$, $\mathcal{R}_z < 0$. On prend R assez grand, de telle sorte que toutes les racines à parties réelles négatives se trouvent à l'intérieur de C et l'on suppose que $f(\mathrm{Z})$ ne s'annule pas sur le contour.

Le polynome $f(\mathrm{Z})$ étant une fonction holomorphe sur le contour fermé simple C et à l'intérieur de C, le nombre total N de ses zéros dans C est égal au quotient par $2\overline{u}$ de la variation de l'argument de $f(\mathrm{Z})$ lorsque le point Z décrit C dans le sens direct. Nous nous proposons, ainsi qu'on le fait dans le cas du critérium de Routh-Hurwitz, de trouver les conditions pour qu'il soit $\mathrm{N} = n$.

La variation de l'argument de $f(z)$ sur le demi-cercle entre $+\mathrm{R}i$ et $-\mathrm{R}i$ pour R très grand est $n\overline{u}$. Il s'ensuit que les racines de (1) seront à parties réelles négatives si, et seulement si, la variation de l'argument de $f(\mathrm{Z})$ sur l'axe imaginaire entre $-\mathrm{R}i$ et $+\mathrm{R}i$ est aussi $n\overline{u}$. Nous allons montrer que la courbe (2) et les droites $\eta = a_n$, $\xi = a_{n-1}$ peuvent nous aider de vérifier si cette condition est satisfaite.

Grâce à (1) et (2) on a évidemment

$$f(ti) = \mathrm{X}(t) + \mathrm{Y}(t).i = a_n - \eta + (a_{n-1} - \xi)ti. \tag{3}$$

Soit n pair. A l'aide de (3) on voit aisément que les signes de $\mathrm{X}(t)$ et $\mathrm{Y}(t)$ peuvent être déterminés par simple inspection de la courbe (2) et des droites $\eta = a_n$, $\xi = a_{n-1}$. On est donc en état de suivre le signe de $\mathrm{Y}(t)/\mathrm{X}(t)$ lorsque t varie entre $-\infty$ et $+\infty$. Toutes les fois que la courbe (2) traverse la droite $\eta = a_n$, $\mathrm{Y}(t)/\mathrm{X}(t)$ passe par l'infini. On peut donc calculer la variation de l'argument de $f(\mathrm{Z})$ sur l'axe imaginaire entre $-\mathrm{R}i$ et $+\mathrm{R}i$ et vérifier si toutes les racines de (1) sont à parties réelles négatives.

Si n est impair, on considère la fonction $if(\mathrm{Z})$:

$$if(ti) = -\mathrm{Y}(t) + \mathrm{X}(t)i = -(a_{n-1} - \xi)t + (a_n - \eta)i \tag{4}$$

en tenant compte que $\mathrm{X}(t)/-\mathrm{Y}(t)$ passe par l'infini à l'origine et aux points d'intersection de (2) et de $\xi = a_{n-1}$.

En considérant ainsi toutes les formes possibles des courbes (2) et les positions des droites précitées, on déduit aisément les conditions graphiques suffisantes et nécessaires.

L'équation algébrique (1) à coefficients réels aura toutes ses racines à parties réelles négatives si le point $M(a_{n-1}, a_n)$ se trouve dans le premier quadrant et si la courbe (2), lorsque t varie de 0 à $+\infty$, traverse alternativement les droites $\eta = a_n$ et $\xi = a_{n-1}$ de façon que la droite $\eta = a_n$ soit premièrement traversée et que le nombre total des points d'intersection soit $n-1$.

La solution du problème proposé se réduit donc à la construction d'une seule courbe (2), ce qui ne présente aucune difficulté, d'autant plus qu'on peut poser $t^2 = \tau$. La méthode est surtout intéressante pour l'étude de la stabilité des circuits électriques.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Transformées de Fourier de distributions invariantes.* Note de M. **Pierre-Denis Methée**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On indique une méthode permettant de déterminer les transformées de Fourier de distributions invariantes par le groupe des rotations propres de Lorentz : les S, les H, et, en particulier, les Z de MM. L. Schwartz et M. Riesz (1). On retrouve ainsi (sous l'aspect des distributions) les expressions des transformées de certaines « fonctions singulières » solutions de l'équation des ondes.

Les S (soit les S^p, $\overline{S}^p$, $\mathfrak{S}^p$; p quelconque) et les H (soit les H^k, $\overline{H}^k$; k entier ≥ 0) (2) sont toutes invariantes et tempérées; $\mathcal{F}S$ et $\mathcal{F}H$ (3) sont aussi invariantes. Soit E l'ensemble $(-2, -4, -6, \ldots; -n, -n-2, -n-4, \ldots)$ et N l'ensemble $[(n-2)/2, n/2, (n+2)/2, \ldots, n \text{ pair}]$, n étant le nombre de dimensions de l'espace R^n; la famille des Z_l est formée des S^p pour $p \notin E$, des H^k pour $k \notin N$ et des $\square^k \delta$ (4).

1. *Méthode pour $p \notin E$ et $k \notin N$.* — Considérons l'ensemble Ω des opérateurs ω proportionnels aux opérateurs invariants u, $\square$, $\nabla - h$:

$$u = x_n^2 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i^2, \qquad \square = \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \qquad \nabla = \sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial}{\partial x_i}, \qquad (h, \text{ constante quelconque}).$$

A tout ω on peut associer un ω' défini par $\mathcal{F}(\omega T) = \omega' \mathcal{F} T$; ω' est proportionnel à l'un des opérateurs $\square$, u, $\nabla + h + n$, donc $\omega' \in \Omega$.

Pour tout ω, la solution générale invariante de $\omega T = 0$ est une combinaison linéaire arbitraire, que l'on notera $[U_1, U_2, U_3]$, de trois solutions U_i (qui dépendent de ω) formées d'un nombre fini de S, H, $\square^k \delta$ (5). Désignons

(1) J'apprends que Mlle C. Braga vient de résoudre, par une autre méthode, ce problème.

(2) Définition des Z dans L. Schwartz, *Théorie des distributions*, 1, des H_ε, H et S dans (M) : P.-D. Methée (thèse), *Comm. Math. Helv.*, 28, 1954, p. 225-269.

(3) $\mathcal{F}$ est la transformation de Fourier définie par $\mathcal{F} f(x) = \int f(x) e^{-ixy} \, dx$.

(4) δ représente la distribution de Dirac relative à l'origine.

(5) *Cf.* (M), du théorème 3, il suit que la solution de $uT = 0$ est $[H^0, \overline{H}^0, \delta]$. Celle de $(\square + k)T = 0$ est donnée aux théorèmes 4, 5, 6; on résoudrait, de façon analogue, $(\nabla - h)T = 0$.

par $[V_1, V_2, V_3]$ celle de $\omega' T = 0$. On doit avoir, puisque $T = \mathcal{F} U_i$ satisfait à $\omega' T = 0$,

$$\mathcal{F} U_i = \lambda V_1 + \mu V_2 + \nu V_3,$$

où λ, μ, ν sont certaines constantes à déterminer.

En prenant U_1 (et V_1) antisymétriques, U_2, U_3 (et V_2, V_3) symétriques — on peut toujours le faire — on aura, $\mathcal{F}$ conservant la symétrie et l'antisymétrie

$$(1) \qquad \mathcal{F} U_1 = \alpha V_1, \qquad \mathcal{F} U_2 = \alpha' V_2 + \beta' V_3, \qquad \mathcal{F} U_3 = \alpha'' V_2 + \beta'' V_3.$$

On calculera ces constantes, en règle générale, par la formule de Parseval.

Les égalités (1) donnent, ω étant bien choisi, les images de Fourier de certaines distributions S et H pour $p \notin E$ et $k \notin N$; en opérant sur ces transformées par un itéré convenable de $\square$ ou de u, on obtient aussitôt les autres, cela en vertu de formules de récurrence.

A titre d'exemple, pour $\omega = u$, on trouve, outre l'égalité $\mathcal{F}\delta = 1$:

$$(2) \qquad \mathcal{F}(H^0 - \overline{H}^0) = -i\pi a\left(H^{\frac{n-4}{2}} - \overline{H}^{\frac{n-4}{2}}\right) \quad \text{ou} \quad i(-1)^{\frac{n-1}{2}} b(S^{2-n} - \overline{S}^{2-n}),$$

$$(3) \qquad \mathcal{F}(H^0 + \overline{H}^0) = b\left(\mathcal{S}^{2-n} + (-1)^{\frac{n-2}{2}}(S^{2-n} + \overline{S}^{2-n})\right) \quad \text{ou} \quad b\,\mathcal{S}^{2-n},$$

suivant que n est pair ou impair; $a = (4\pi)^{n-2/2}$, $b = a\Gamma[(n-2)/2]$, avec Γ fonction d'Euler. On en tire $\mathcal{F} H^1$, $\mathcal{F} H^2$, ..., car $\square H^k = 2(n - 2k - 4) H^{k+1}$ pour $k \notin N$ (de même pour $\mathcal{F}\overline{H}^1$, ...).

2. *Cas où $p \in E$ et $k \in N$.* — Les images des S d'indices $-n$ (et -2 pour n impair) et des H d'indice $(n-2)/2$, d'où toutes les autres découlent par récurrence, peuvent se déduire, mais non immédiatement, de résultats obtenus sous 1. Leurs expressions font intervenir, outre les S et les H, les distributions égales, en dehors du cône $u = 0$, aux fonctions $\log|u|$, $\log^2|u|$, $u^{(2-n)/2+m}\log|u|$ (m entier ≥ 0) ([6]).

3. *Transformées des solutions invariantes de* $(\square + \varkappa) T = 0$ (n pair, $\varkappa > 0$). — Cette équation a pour solution ([7]) $[(T_1 - \overline{T}_1), T_2, T_3]$, et celle de sa transformée $(u - \varkappa)\mathcal{F} T = 0$ est $[H^0_\varkappa, \overline{H}^0_\varkappa]$. T_1, $\overline{T}_1$, T_2 sont tempérées, non T_3. Par symétrie, et antisymétrie, on a

$$(4) \qquad \begin{cases} \mathcal{F}(T_1 - \overline{T}_1) = -4i\pi^{\frac{n}{2}}(H^0_\varkappa - \overline{H}^0_\varkappa), \\ \mathcal{F} T_2 = (-1)^{\frac{n-2}{2}} 4\pi^{\frac{n+2}{2}}\left[\Gamma\left(\frac{n-2}{2}\right)\right]^{-1}(H^0_\varkappa + \overline{H}^0_\varkappa), \end{cases}$$

les coefficients se déterminant par le fait qu'on doit retrouver (2) et (3) pour $\varkappa = 0$.

([6]) Elles sont prolongées dans R^n par le procédé indiqué dans (M), au paragraphe 8.

([7]) T_2, déterminée à un coefficient arbitraire près dans (M), est choisie ici de façon que $T_2 \to S^{2-n} + \overline{S}^{2-n} + (-1)^{(n-2)/2}\mathcal{S}^{2-n}$ pour $\varkappa \to 0$.

D'autre part, $(\square+\varkappa)2^{-2}\pi^{(2-n)/2}(T_1+\overline{T}_1)=\delta$, donc

$$(u-\varkappa)\mathcal{F}\left(-2^{-2}\pi^{\frac{2-n}{2}}(T_1+\overline{T}_1)\right)=1.$$

Considérons alors la distribution égale à la fonction $(u-\varkappa)^{-1}$ (non intégrable au voisinage de $u=\varkappa$) pour $u<-\varepsilon_1$, $\varepsilon_1<u<\varkappa-\varepsilon$, $u>\varkappa+\varepsilon$ (ε et $\varepsilon_1>0$, petits), nulle ailleurs. Elle possède, pour $\varepsilon\to 0$, une « valeur principale » et celle-ci tend, pour $\varepsilon_1\to 0$, vers une limite $T_\varkappa$, distribution invariante vérifiant $(u-\varkappa)T_\varkappa=1$. On peut montrer que

$$T_\varkappa=-2^{-2}\pi^{\frac{2-n}{2}}\mathcal{F}(T_1+\overline{T}_1). \tag{5}$$

Cas où $n=4$.

$$T_1-\overline{T}_1,\quad T_2,\quad T_1+\overline{T}_1,\quad H^0_\varkappa+\overline{H}^0_\varkappa,\quad H^0_\varkappa-\overline{H}^0_\varkappa$$

sont les distributions associées, respectivement, aux « fonctions singulières »

$$-2\pi\Delta,\quad -2\pi^2\Delta^{(1)},\quad 4\pi\overline{\Delta},\quad \delta(\varkappa-u),\quad \varepsilon(t)\,\delta(\varkappa-u)$$

des physiciens ([8]). Les formules (4) et (5) traduisent donc les égalités symboliques connues $\mathcal{F}\Delta=2i\pi\,\varepsilon(t)\,\delta(\varkappa-u)$, $\mathcal{F}\Delta^{(1)}=2\pi\,\delta(\varkappa-u)$, $\mathcal{F}\,\overline{\Delta}=(\varkappa-u)^{-1}$.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur une classe d'équations aux dérivées partielles linéaires.* Note de M. **Jean-Marie Blondel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Pour l'équation d'abord à coefficients variables, puis à coefficients constants, on cherche la solution avec données initiales sur les axes; puis la solution élémentaire au sens de L. Schwartz. L'équation à coefficients constants est ensuite ramenée à un système itéré. On en tire des relations entre fonctions. On signale l'étude d'autres équations.

1. Soit

$$\mathcal{L}\{z\}\equiv\frac{\partial^{2n}z}{\partial x^n\,\partial y^n}+\mathfrak{L}\left(x,y;\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y}\right)z=\Phi(x,y) \tag{1}$$

où $\mathfrak{L}$, polynome de dérivation, de degré $<n$ en $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ séparément; dont les coefficients sont des fonctions de x, y de classe C^∞; Φ, fonction donnée sommable. On cherche la solution de (1) satisfaisant à

$$\frac{\partial^i z}{\partial y^i}(x,0)=f_i(x),\qquad \frac{\partial^i z}{\partial x^i}(0,y)=g_i(y)\qquad (i=0,1,\ldots,n-1), \tag{2}$$

où les f_i et g_i sont données sommables.

([8]) *Cf.* J. Schwinger, *The Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 677-679.

Dans (1) on change partout x en u_n et y en v_n. On intègre (1) dans le domaine défini par

$$0 < u_1 < x, \qquad 0 < v_1 < y,$$
$$0 < u_i < u_{i-1}, \qquad 0 < v_i < v_{i-1} \qquad (i = 2, 3, \ldots, n).$$

Par des intégrations par parties et l'introduction d'intégrales de Riemann-Liouville, on ramène l'équation ainsi obtenue à une équation de Volterra de seconde espèce. D'où l'existence et l'unicité de la solution.

Si $\Phi = 0$, on obtient une solution élémentaire au sens de L. Schwartz : Soit $z(x, y)$ la solution de (1) correspondant à

$$f_i(x) = g_i(y) = 0 \quad \text{pour} \quad i = 0, 1, \ldots, n-2; \qquad f_{n-1}(x) = \frac{x^{n-1}}{\Gamma(n)}; \qquad g_{n-1}(y) = \frac{y^{n-1}}{\Gamma(n)}$$

si l'on pose $\Upsilon(u) = 1$ pour $u > 0$; 0 pour $u < 0$, alors

$$\mathcal{L}\left\{\frac{z(x, y)\Upsilon(xy)}{2}\right\} = \delta_0.$$

2. *Cas particulier.* — Les A_i étant des constantes, la solution générale de (3)

$$\frac{\partial^{2n} z}{\partial x^n \partial y^n} + \sum_{i=0}^{n-1} A_i \frac{\partial^{2i} z}{\partial x^i \partial y^i} = 0$$

est

$$z = \sum_{i=1}^{n} \left[a_i(x) \underset{(x)}{\star} + b_i(y) \underset{(y)}{\star} \right] F_i(xy),$$

où $\underset{(x)}{\star}$ désigne une convolution simple en x :

$$a_i(x) \underset{(x)}{\star} F_i(xy) = \int_0^x a_i(x-t) F_i(ty)\, dt.$$

Les fonctions arbitraires a_i et b_i se déterminent en fonction des f_i et g_i. Les $F_i(xy) = \varphi_i(u)$ sont des fonctions entières de u, solutions de (3) satisfaisant à :

$$\varphi_i^{(m)}(0) = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad m+1 \neq i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \\ 1 & \text{si} \quad m+1 = i \qquad (m = 0, 1, \ldots, n-1). \end{cases}$$

La méthode du 1, et celle de G. de Rham (*Colloque Poincaré*, octobre 1954) conduisent à la solution élémentaire :

$$\frac{F_n(xy)\Upsilon(xy)}{2\Gamma(n)}.$$

3. Un choix convenable des constantes λ_i ramène l'équation (3) au système (4) :

$$(4) \qquad z_i + \lambda_i \frac{\partial^2 z_i}{\partial x\, \partial y} = z_{i+1} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

où z_1 est la solution de (3) et où z_n est identiquement nulle, si $\star$ indique une convolution double en x, y, si S_p^i indique la somme des produits des quantités $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_i$ prises p à p, avec $S_0^i = S_p^0 = 1$, on a :

$$F_i(xy) = \Gamma(i) \sum_{j=0}^{n-i} \mathop{S}_{i-1}^{j-1+i} J_0\left(2\sqrt{\frac{xy}{\lambda_1}}\right) \star J_0\left(2\sqrt{\frac{xy}{\lambda_2}}\right) \star \ldots \star J_0\left(2\sqrt{\frac{xy}{\lambda_{i+j}}}\right)$$

(J_0 = fonction de Bessel)

4. La méthode du système en cascade du 3 s'applique à l'équation

$$(5) \qquad A_0 z + \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{A_{i-1}}{\alpha(x)\beta(y)} + A_i \right] \frac{\partial^{2i} z}{\partial x^i \partial y^i} + \frac{A_{n-1}}{\alpha(x)\beta(y)} \frac{\partial^{2n} z}{\partial x^n \partial y^n} = 0,$$

où les A_i sont des constantes; α et β des fonctions données sommables. On en tire la solution générale et la solution élémentaire de (5) par le changement de variables :

$$u = \int_{x_0}^{x} \alpha(t)\, dt, \qquad v = \int_{y_0}^{y} \beta(t)\, dt.$$

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Notion de suite exacte de faisceaux localement triviale.* Note (*) de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

Les notions de trivialité d'une suite exacte de faisceaux, que nous introduisons ci-dessous, apparaissent naturellement lorsqu'on veut analyser la suite exacte de cohomologie de l'espace à coefficients dans les faisceaux de la suite. Elles seront utilisées dans des Notes suivantes.

1. Soient X un espace topologique, F et G deux faisceaux [1] (définis ponctuellement) de groupes abéliens sur X. Sur chaque ouvert V de X, $F|V$ désignant la restriction du faisceau F à V, définissons (F; G) [V] comme l'ensemble des applications continues de $F|V$ dans $G|V$ appliquant F_x dans G_x pour tout point x de V, muni de la structure de groupe induite par celle de G.

On définit ainsi un faisceau (F; G) sur les ouverts de X, l'homomorphisme (F; G) [V] $\to$ (F; G) [V′], lorsque $V \supset V'$ étant la restriction.

Nous désignerons par Hom (F; G) le sous-faisceau de (F; G) que forment les éléments des (F; G) [V] qui sont des homomorphismes (pour tout x, de F_x dans G_x).

Remarque. — On *n'a pas* en général $\mathrm{Hom}(F;G)_x = \mathrm{Hom}(F_x; G_x)$.

Un homomorphisme h du faisceau G dans un faisceau H, induit des homo-

(*) Séance du 28 février 1955.

(1) H. Cartan, *Séminaire de Topologie algébrique*, E. N. S., 1950-1951.

morphismes h^* :

$$(F ; G) \to (F ; H) \quad \text{et} \quad \mathrm{Hom}(F ; G) \to \mathrm{Hom}(F ; H).$$

Si h est une inclusion, il en est de même des h^*. Mais si h est un homomorphisme sur, les h^* ne sont pas nécessairement des homomorphisme sur. Les paragraphes suivants donnent des conditions pour qu'il en soit ainsi.

Définition. — L'application identique d'un faisceau sur lui-même est un élément de $\mathrm{Hom}(F ; F)[X] \subset (F ; F)[X]$ que nous appellerons *classe fondamentale de* F *sur* X.

2. Soient $B \to C$ un homomorphisme d'un faisceau [1] B sur un faisceau C, A le faisceau noyau, $O \to A \to B \to C \to O$ la suite exacte correspondante. Nous dirons que l'homomorphisme sur : $B \to C$, ou la suite exacte de faisceau : $O \to A \to B \to C \to O$, est *trivial* sur X, si la classe fondamentale de C sur X, $\in (C ; C)[X]$, est l'image d'un élément de $(C ; B)[X]$ par l'homomorphisme : $(C ; B)[X] \to (C ; C)[X]$.

L'homomorphisme sur : $B \to C$, ou la suite exacte de faisceaux :

$$O \to A \to B \to C \to O,$$

sera dit *localement trivial* sur X si tout point de X possède un voisinage sur lequel sa restriction est triviale.

Exemple. — Si C est localement constant, toute suite exacte :

$$O \to A \to B \to C \to O$$

est localement triviale.

Théorème. — *Soient :* $O \to A \to B \to C \to O$ *une suite exacte de faisceaux,* F *un faisceau quelconque sur* X, *la condition nécessaire et suffisante pour que la suite d'homomorphismes :*

$$O \to (F ; A) \to (F ; B) \to (F ; C) \to O$$

soit exacte quel que soit le faisceau F, *est que la suite :* $O \to A \to B \to C \to O$ *soit localement triviale sur* X.

3. D'une manière analogue, le second homomorphisme h^* de la fin du paragraphe 1 conduit aux considérations suivantes :

Nous dirons que l'homomorphisme sur : $B \to C$, ou la suite exacte de faisceaux : $O \to A \to B \to C \to O$, est *complètement trivial* sur X, si la classe fondamentale de C sur X, $\in \mathrm{Hom}(C ; C)[X]$, est l'image d'un élément de $\mathrm{Hom}(C ; B)[X]$ par l'homomorphisme : $\mathrm{Hom}(C ; B)[X] \to \mathrm{Hom}(C ; C)[X]$.

L'homomorphisme sur : $B \to C$, ou la suite exacte de faisceaux :

$$O \to A \to B \to C \to O,$$

sera dit *localement complètement trivial* sur X, lorsque tout point de X possède un voisinage sur lequel sa restriction est complètement triviale.

Exemple. — Cette dernière condition est remplie lorsque C est localement constant et isomorphe à un groupe libre.

THÉORÈME. — *La condition nécessaire et suffisante pour que la suite d'homomorphismes :*

$$O \to \mathrm{Hom}(F\,;\,A) \to \mathrm{Hom}(F\,;\,B) \to \mathrm{Hom}(F\,;\,C) \to o$$

soit exacte quel que soit le faisceau F, *est que la suite exacte de faisceaux :* $O \to A \to B \to C \to O$ *soit localement complètement triviale.* Si $O \to A \to B \to C \to O$ *est complètement triviale sur* X, *l'homomorphisme cobord de la suite exacte de cohomologie de* X *à coefficients dans* A, B, C, *est évidemment nul.*

4. Soient F et G deux faisceaux de groupes abéliens sur X,

$$F^p = F \times F \times \ldots \times F$$

le faisceau produit de p faisceaux isomorphes à F. On peut supposer que F opère continûment dans G. Appelons $(F^p; G)$, le faisceau des p-cochaînes de F à valeurs dans G et définissons l'homomorphisme cobord Δ :

$$(F^p;\,G) \xrightarrow{\Delta} (F^{p+1};\,G)$$

par, si $\alpha \in (F^p;\,G)$

$$(\Delta\alpha)(f_1, f_2, \ldots, f_{p+1}) = f_1 . \alpha(f_2, \ldots, f_{p+1}) + \sum_{i=1}^{p} (-1)^i (f_1, \ldots, f_i + f_{i+1}, \ldots, f_{p+1}) + (-1)^{p+1}(f_1, \ldots, f_p).$$

On a $\Delta\Delta = o$ et l'on définit ainsi le faisceau $H^p(F\,;\,G)$ de p-cohomologie de F à valeurs dans G.

En particulier les 2-cocycles symétriques $(\alpha(f_1, f_2) = \alpha(f_2, f_1))$ déterminent un sous-faisceau de $H^2(F; G)$ que l'on peut appeler faisceau des extensions abéliennes $\mathrm{Ext}(F\,;\,G)$ de F par G (on peut développer à partir des notions précédentes une théorie des extensions localement triviales d'un faisceau F par un faisceau G).

Nous utiliserons les considérations précédentes dans des publications à venir.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Spécialisations et dérivations. Application à la définition du cycle caractéristique d'un diviseur.* Note de M. **PIERRE BOUGHON**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soient $k(x) = k(x_1, \ldots, x_n)$ une extension régulière de type fini d'un corps k, de caractéristique p, quelconque, Ω un domaine universel pour $k(x)$ donc aussi pour k.

Soit $(t) = (t_1, \ldots, t_d)$ une base de transcendance séparante de $k(x)$ sur k, telle que $k[x]$ soit entier sur $k[t]$.

Soit α un k-isomorphisme de $k(x)$ dans Ω tel que : $\alpha(t_i) = t_i\,(1 \leq i < d-1)$, $\alpha(t_d) = t'_d$, $t'_d \in \Omega$ étant transcendant sur $k(x)$.

Nous écrirons d'une façon générale $\alpha(u) = u'$.

Théorème 1. — *Il existe une place* φ *de* $k(x, x')$ *prolongeant la spécialisation* $t'_d \to t_d$ *sur* $K = k(t_1, \ldots, t_{d-1})$ *telle que* $\varphi(y) = y$ *et* $\varphi(y') = y$ *quel que soit* $y \in k[x]$.

Il suffit de montrer que $k(x)$ est une extension régulière de K [1]. Il est clair que $k(x)$ est une extension séparable de K. D'autre part, K est algébriquement fermé dans $k(x)$: considérons en effet la variété (absolue) lieu du point x sur k. Sa section par la variété linéaire L^{n-d+1} d'équations $X_i - t_i = 0 (1 \leq i < d-1)$ est de dimension 1. Or, on sait qu'elle est complètement irréductible [2], ce qui entraîne le résultat en vertu de la séparabilité.

Soit β l'application k-linéaire de $k[x]$ dans $k(x, x')$ définie par :

$$\beta(y) = \frac{y' - y}{t'_d - t_d}.$$

Théorème 2. — *Quel que soit* $y \in k[x]$, $\beta(y)$ *est dans l'anneau* A *de la place* φ.

Supposons que $\beta(y) \notin A$. Puisque A est l'anneau d'une place $1/\beta(y) \in A$.

L'identité :

$$\frac{y'^q t'^r_d - y^q t^r_d}{y' - y} = \frac{y'^q - y^q}{y' - y} . t^r_d + \frac{t'^r_d - t^r_d}{y' - y} . y^q + \frac{y'^q - y^q}{y' - y} (t'^r_d - t^r_d) \qquad (1)$$

montre que :

$$\varphi\left(\frac{y'^q t'^r_d - y^q t^r_d}{y' - y}\right) = q . y^{q-1} . t^r_d + r . t^{r-1}_d . \varphi\left(\frac{t'_d - t_d}{y' - y}\right). \qquad (2)$$

D'autre part, $\varphi \circ \beta$ est un k-endomorphisme additif de $k[x]$, non nécessairement partout défini.

Par conséquent, si f est le polynome minimal de y sur $K(t_d)$, le calcul $\varphi(\beta(f(y)))$ (qui est défini) montre, en vertu de (2), que :

$$\varphi\left(\frac{t'_d - t_d}{y' - y}\right) = \frac{-\dfrac{\partial f}{\partial y}}{\dfrac{\partial f}{\partial t_d}} \qquad (3)$$

qui n'est pas nul. Donc, $\beta(y) \in A$.

Théorème 3. — *Le k-endomorphisme additif* $\varphi \circ \beta$ *de* $k[x]$ *est la k-dérivation* D_d *de cet anneau qui prend la valeur* 1 *en* t_d.

Ce qui précède montre que $\varphi \circ \beta$ est défini sur $k[x]$. Le résultat est une conséquence directe de la relation (3).

Le procédé habituel de prolongement d'une dérivation définie sur un anneau intégre à son corps des fractions et la relation : $\beta(1/y) = -\beta(y)/yy' \; (yy' \neq 0)$, montrent que :

---

(1) Weil, *Foundations of Algebraic Geometry*, II, n° 1, théorème 5.

(2) Teruhisa Matsusaka, *Kyoto Mathematical Memoirs*, 26, n° 1, juillet 1950.

$\varphi \circ \beta$ *est définie sur* $k(x)$ *et n'est autre que la k-dérivation* D_d *de ce corps qui prend la valeur* 1 *en* t_d.

APPLICATION. — *Définition du cycle caractéristique d'une famille de diviseurs dépendant d'un paramètre.*

Soit Θ^1 une courbe non singulière de l'espace $A^n(\Omega)$ admettant k pour corps de définition et soit $(u_1, \ldots, u_n) = (u)$ un point générique P de Θ^1 tel que $k[u]$ soit entier sur $k[u_1]$ et $k(u)$ algébrique et séparable sur $k(u_1)$.

Soit S^m un cycle de dimension m de $\Theta^1 \times A'^m$, admettant k pour corps de définition.

Le couple (Θ^1, S^m) est une Θ-famille $\mathcal{F}$ de diviseurs à un paramètre de l'espace A'^m.

Par définition le diviseur générique $D_{P'}$ de $\mathcal{F}$ est : $\mathrm{pr}_{A'}[S^m.(P \times A'^m)]$. Un diviseur de $\mathcal{F}$ est obtenu en spécialisant P′ en un point $P_0 \varepsilon \Theta^1$.

Soit $P' = (u')$ un point générique de Θ^1 indépendant de P. Considérons le cycle : $C_P = D_P . D_{P'}$. Ses coordonnées de Chow sont dans $k(P, P') = k(u, u')$ donc dans $\sigma_{k(P)}(P')$, anneau d'une valuation discrète : le prolongement de la spécialisation $P' \to P$ sur $k(P)$ est donc unique.

DÉFINITION. — *On appelle cycle caractéristique* $C_{PP'}$ *du diviseur générique* D_P *l'unique spécialisation du cycle* $C_P = D_P . D_{P'}$ *sur* $P' \to P$ [*sur* $k(P)$].

Désignons par $X_j (1 \leq j \leq m)$ les fonctions coordonnées dans A'^m. Un système d'équations de C_p est :

$$F(u_1, \ldots, u_n, X_1, \ldots, X_m) = 0,$$
$$\frac{F(u'_1, \ldots, u'_n, X_1, \ldots, X_m) - F(u_1, \ldots, u_n, X_1, \ldots, X_m)}{u'_1 - u_1} = 0,$$

$F = 0$ étant l'équation de S^m et (u') les coordonnées de P′.

Par conséquent :

THÉORÈME 4. — *Lorsqu'il est défini, le cycle intersection des diviseurs d'équations :*

$$F(u_1, \ldots, u_n, X_1, \ldots, X_m) = 0, \qquad D_1 F(u_1, \ldots, u_n, X_1, \ldots, X_m) = 0,$$

D_1 *étant la* $k(X_1, \ldots, X_m)$*-dérivation du corps* $k(X_1, \ldots, X_m)(u_1, \ldots, u_n)$ *qui prend la valeur* 1 *en* u_1, *est le cycle caractéristique du diviseur générique* V_P (³).

Le cycle caractéristique du diviseur D_{P_0} est par définition la spécialisation dans $P \to P_0$ sur $k(P_0)$ du cycle caractéristique du diviseur générique de D_P.

On démontre que C_{P_0} est la spécialisation dans $P \to P_0$ sur $k(P_0)$ du cycle $D_P . D_{P_0}$.

(³) SAMUEL, *La notion de multiplicité en Algèbre et en Géométrie algébrique*, chap. 4, prop. 2.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les treillis formés par les partitions d'un entier et leurs applications à la théorie des probabilités.* Note de M. **Tadepalli Venkata Narayana**, présentée par M. Émile Borel.

1. Étant donné un entier n, nous définissons une r-partition de n comme suit :

Une r-partition de $n\,(t_1, \ldots, t_r)$ est un ensemble de t_i où $t_i \geqq 1$ est un entier pour $i=1, \ldots, r$, tel que

$$t_1+\ldots+t_r=n.$$

Nous considérons $(t_1, t_2, \ldots, t_r)$, $(t_2, t_1, \ldots, t_r)$ où $t_1+\ldots+t_r=n$, comme r-partitions distinctes de n, excepté si $t_1=t_2$.

Étant donnés deux entiers r, $n\,(1 \leqq r \leqq n)$, considérons toutes les C_{n-1}^{r-1} r-partitions de n. Nous disons que la r-partition de $n(t_1, \ldots, t_r)$ *domine* la r-partition de $n\,(t'_1, \ldots, t'_r)$, si et seulement si,

$$\text{(A)}\qquad \begin{cases} t_1 \geqq t'_1, \\ t_1+t_2 \geqq t'_1+t'_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ t_1+\ldots+t_{r-1} \geqq t'_1+\ldots+t'_{r-1}. \end{cases}$$

Visiblement

$$t_1+\ldots+t_r=t'_1+\ldots+t'_r=n.$$

La relation de domination définie par (A) est une relation d'ordre partiel définie sur les r-partitions de n.

Théorème 1. — *Étant donnés deux entiers r, n, $1 \leqq r \leqq n$, les r-partitions de n forment un treillis distributif.*

Supposons que nous numérotions les r-partitions de n, prises dans un ordre quelconque par les symboles $p_1, p_2, \ldots, p_{C_{n-1}^{r-1}}$. Soit x_i le nombre de partitions dominées par p_i dans l'ensemble $p_i, \ldots, p_{C_{n-1}^{r-1}}$, $i=1, 2, \ldots, C_{n-1}^{r-1}$. Évidemment, la somme $x_1+\ldots+x_{C_{n-1}^{r-1}}=(n, r)$ est indépendante de l'ordre choisi pour le numérotage et dépend seulement de n et r.

Théorème 2. — *Pour tout entier r, $n(1 \leqq r \leqq n)$, on a*

$$(n, r)=\frac{C_n^r C_n^{r-1}}{n}.$$

Visiblement

$$(n, r)=(n, n-r+1).$$

2. Appliquons ce résultat à la théorie des probabilité. Supposons que nous ayons deux pièces de monnaies 1 et 2. Les probabilités d'amener face quand on les jette sont respectivement p_1, p_2 et par conséquent, les probabilités d'amener pile sont q_1, q_2 où $q_i=1-p_i$, $i=1, 2$. Nous supposons dans ce qui suit, que $p_1+p_2>1$.

Considérons le jeu G_2 [1] avec les règles suivantes :

1° La première épreuve est faite avec la pièce 1.

2° Pour $n > 1$, la $n^{\text{ième}}$ épreuve est faite avec la pièce 1 ou la pièce 2, selon que le résultat de la $(n-1)^{\text{ième}}$ épreuve était pile ou face.

3° Nous terminons la suite d'épreuves au moment où pour la première fois, le nombre total des faces obtenues — avec les deux pièces — dépasse de deux (exactement) le nombre total des piles obtenues.

Puisque nous avions supposé que $p_1+p_2>1$, la probabilité que le jeu G_2 se termine en un nombre fini, n, d'épreuves, approche de l'unité quand $n \to \infty$.

Nous obtenons l'identité

$$\frac{p_1p_2}{(1-p_1q_2)}+\frac{q_1p_1p_2^2}{(1-p_1p_2)^3}+\frac{q_1^2p_1p_2^3}{(1-p_1q_2)^5}(1+p_1q_2)$$
$$+\frac{q_1^3p_1p_2^4}{(1-p_1q_2)^7}(1+3p_1q_2+p_1^2q_2^2)+\ldots=1,$$

où

$$p_1+p_2>1, \qquad p_i=1-q_i, \qquad (i=1,\,2),$$

le terme général de cette série étant

$$\frac{q_1^rp_1p_2^{r+1}}{(1-p_1q_2)^{2r+1}}\,\frac{1}{r}(C_r^1C_r^0+C_r^2C_r^1p_1q_2+\ldots+C_r^rC_r^{r-1}p_1^{r-1}q_2^{r-1}).$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Ondes liquides de gravité abordant une plage inclinée sur l'horizon de l'angle :* $\alpha=\pi/2q$, (*q entier*). Note (*) de M. **Georges Brillouët**, présentée par M. Henri Villat.

Solution la plus générale du problème (cas bidimensionnel). Extension des résultats obtenus dans une Note précédente [1]. Approximation de la forme de la surface libre pour l'onde stationnaire finie sur la rive.

1° Si le domaine liquide $\mathcal{D}$ est limité par Ox (surface libre), Ot (fond), le potentiel complexe $f(z)$ est solution du problème suivant :

Trouver une fonction $f(z)$ analytique dans $\mathcal{D}$, régulière dans $\mathcal{D}$ sauf peut-être en O, telle que

$$(1) \qquad \mathcal{I}\left(\frac{df}{dz}+if\right)=0 \quad \text{sur } Ox;$$

$$(2) \qquad \mathcal{I}\left(e^{-i\frac{\pi}{2q}}\frac{df}{dz}\right)=0 \quad \text{sur } Ot.$$

---

[1] Des jeux semblable à G_2 ont été considérés par l'auteur dans sa Thèse de doctorat : *Sequential Procedures in Probit Analysis* (Université de Caroline du Nord).

(*) Séance du 7 mars 1955.

[1] *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 860.

2. Les méthodes de Stoker ([2]) et Lewy ([3]) montrent que $f(z)$ est alors solution de l'équation différentielle

$$\prod_{j=1}^{q}\left(\frac{d}{dz}-\rho_j\right)f(z)=\mathrm{E}(z)\qquad \left(\rho_j=i\,e^{ij\frac{\pi}{q}}\right). \tag{3}$$

L'expression générale de $\mathrm{E}(z)$ est $\sum_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{B}_n/z^{(2n+1)q}$, série qui est absolument et uniformément convergente dans tout le plan sauf en O ; et dans laquelle les B_n sont réels. Du fait de la linéarité du problème, nous prendrons (4) $\mathrm{E}(z)=\mathrm{B}_n/z^{(2n+1)q}$, le cas traité par Stoker étant le cas $n=0$.

Il faut déterminer $f(z)$ à l'aide des relations (1), (2), (3), (4).

3. Si l'on pose

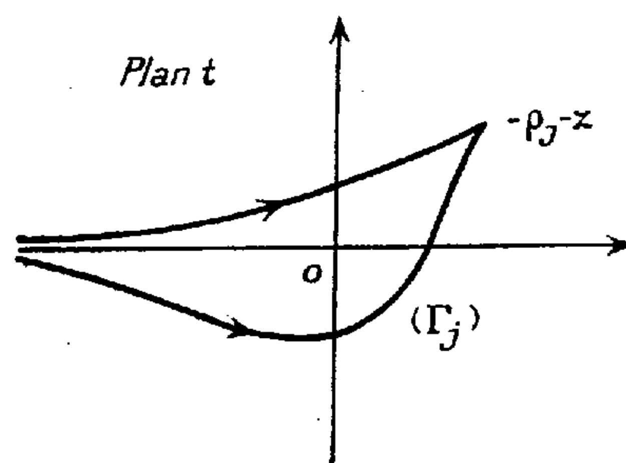
$$a_j=\underset{\zeta=\rho_j}{\text{Résidu}}\sqrt{q}\,\frac{\zeta^{q-1}}{(\zeta-\rho_1)\ldots(\zeta-\rho_q)}$$

la méthode de la variation des constantes montre que, pour n fixé, $f(z)$ est une combinaison linéaire à coefficients réels des solutions suivantes :

$$f_0(z)=\sum_{j=1}^{q}a_j\,e^{\rho_j z}, \tag{5}$$

$$f_{1,n}(z)=\sum_{j=1}^{q}a_j\,e^{\rho_j z}\int_{\Gamma_j}\frac{e^t\,dt}{t^{(2n+1)q}}, \tag{6}$$

où Γ_j désigne un chemin composé de deux branches qui partent, dans le plan t, de $-\infty$ sur l'axe réel, laissent l'origine entre elles, et aboutissent au point $-\rho_j z$, qui est ici tel que $\mathcal{R}(-\rho_j z)\geq 0$.



La solution la plus générale du problème du paragraphe 1 est alors une combinaison linéaire finie ou infinie, à coefficients réels, des solutions (5) et (6) où n prend des valeurs entières $\gtrless 0$ quelconques.

([2]) *Quart. Appl. Math.*, 5, n° 1, 1947, p. 1-54.
([3]) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 52, n° 9, 1946, p. 737-775.

4. L'étude à l'origine et à l'infini dans $\mathcal{D}$ des solutions (5) et (6) montre que :

a. $f_0(z)$ est régulière dans $\mathcal{D}$, bornée à l'infini, telle que, sur la surface libre, $\pi f_0(x) \approx \pi a_q e^{-ix}$ (solution R. B);

b. $f_{1,n}(z)$ pour $n < 0$ est un polynome en z (solutions R);

c. $f_{1,n}(z)$ pour $n \geq 0$ est singulière à l'origine, où elle admet une singularité logarithmique pour $n = 0$ (solution S. L) un pôle d'ordre $2nq$ pour $n \neq 0$ (solutions S); elle est bornée à l'infini dans $\mathcal{D}$ et sur la surface libre :

$$\frac{1}{2}(2nq + q - 1)!\, f_{1,n}(z) \approx i\pi a_q e^{-ix}.$$

5. L'alternative du paragraphe 6 et les conclusions du paragraphe 7 de la Note précédente [1] subsistent intégralement.

Une prochaine Note étudiera l'extension de ces résultats au cas : $\alpha = (p\pi/2q)$ (Lewy, *loc. cit.*), pour lequel l'alternative en question ne subsiste plus.

6. De la formule (6) pour $n = 0$, on déduit assez facilement l'expression donnée par Friedrichs [4], et l'on peut obtenir des expressions analogues dans les cas $n < 0$ et $n > 0$.

7. Posons sur la surface libre $z = x$: $\varphi_0(x) = \mathcal{R} f_0(x)$; $\varphi_0(x)$ représente, à un facteur constant près, l'élévation du niveau liquide pour l'onde stationnaire finie sur la rive. On peut montrer que le développement en série entière de $\varphi_0(x)$ est le suivant :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{q}}\varphi_0(x) = {} & 1 - b_1\frac{x}{1!} + b^2\frac{x^2}{2!} - \ldots + (-1)^{q-1} b_{q-1}\frac{x^{q-1}}{(q-1)!} \\ & + (-1)^q \frac{x^{2q}}{(2q)!}\left[1 - b_1\frac{x}{(2q+1)} + b_2\frac{x^2}{(2q+1)(2q+2)} + \ldots + \frac{(-1)^{q-1} b_{q-1} x^{q-1}}{(2q+1)\ldots(3q-1)}\right] \\ & + \frac{x^{4q}}{(4q)!}\left[1 - b_1\frac{x}{4q+1} + \ldots + (-1)^{q-1} b_{q-1}\frac{x^{q-1}}{(4q+1)\ldots(5q-1)}\right] + \ldots,\end{aligned}$$

avec

$$b_j = \cot g\,\alpha \cot g\,2\alpha, \ \ldots, \ \cot g\,j\alpha \qquad (j = 1, 2, \ldots, q-1).$$

On peut en déduire aisément la comparaison de $\varphi_0(x)$ avec son expression approchée : $\sqrt{q}\, J_0\left(2\sqrt{x/\operatorname{tg}\alpha}\right)$ fournie par la théorie en eau peu profonde (*cf.* Stoker, *loc. cit.*).

Le polynome formé par les q premiers termes du développement donnent une excellente approximation de $(1/\sqrt{q})\varphi_0(x)$ près de la rive. Par exemple, pour $q = 15$ ($\alpha = 6°$), l'erreur sera, pour $x \leq 7$, ce qui correspond aux calculs faits par Stoker (*loc. cit.*), inférieure à 1.10^{-6} [5].

---

[4] *Comm. Pure Appl. Math.*, **1**, n° **2**, 1948, p. 109-134.

[5] Le graphique donné par Stoker (*loc. cit.*) dans le cas $q = 15$ pour $\varphi_0(x)$ est erroné.

ASTROPHYSIQUE. — *Relations entre la fréquence critique de la couche* F_2 *de l'ionosphère à Fribourg et les centres d'activité solaire pendant les années* 1948-1951. Note de M. **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

On définit un indice ionosphérique pour la fréquence critique de la couche F_2. Son utilisation permet de mettre en évidence une relation statistique entre le passage au méridien central du Soleil de taches radioélectriquement actives et les tempêtes ionosphériques de la couche F_2.

On admet généralement qu'il existe une corrélation entre les tempêtes géomagnétiques et les tempêtes ionosphériques. J. F. Denisse [1] a mis en évidence un contrôle de l'activité géomagnétique par les taches solaires en introduisant la notion de tache radioélectriquement active (tache R) et radioélectriquement calme (tache Q). Nous avons cherché à établir si un contrôle du même genre s'exerçait sur la couche F_2 de l'ionosphère. Nous avons utilisé les sondages effectués à Fribourg (Allemagne) par le service de Prévision Ionosphérique Militaire. Ces observations ont commencé de façon régulière le 1er mars 1948, des tempêtes ionosphériques de type récurrent se sont établies en 1952 : nous nous sommes limités à la période s'étendant du 1er mars 1948 au 31 décembre 1951.

Indice ionosphérique. — La fréquence critique de la couche F_2 est mesurée au cours de sondages horaires. A toute heure h d'un jour j on peut attribuer un indice I_{jh} défini comme le rapport de la fréquence critique de l'heure h du jour j à la moyenne des fréquences critiques de la même heure h des jours $j-13$ à $j+13$, ces deux jours compris. La moyenne de plusieurs de ces indices peut servir à caractériser l'état de la couche F_2 pour une période plus ou moins longue de la journée. Nous avons été amenés à utiliser deux indices : l'un I_N pour les heures nocturnes obtenu en utilisant les observations de 00 et 04 h, l'autre I_D pour les heures diurnes en utilisant les observations de 11 et 17 h. Nous avons pu vérifier que ces indices caractérisaient de façon correcte le degré d'ionisation de la couche F_2 pour la période considérée.

Pour étudier le contrôle de la couche F_2 par les taches, nous appliquons la méthode des époques superposées [2] séparément aux indices I_N et I_D. Le jour 0 est celui du passage des taches au méridien central du Soleil.

Résultats. — Sur les figures 1 et 2 on voit que les courbes qui correspondent aux 97 taches Q ne montrent aucune variation moyenne significative de l'un ou l'autre des indices I_N et I_D. Alors que le passage de ces taches Q s'accompagne d'une diminution de l'activité géomagnétique, il est remarquable que la fréquence critique de F_2 ne présente aucune augmentation moyenne.

Avec les 73 taches R, on observe une diminution moyenne significative de l'indice I_N des jours $+2$ à $+6$ inclus, alors qu'aucune variation significative

---

(1) *Ann. Geophys.*, 8, 1952, p. 55.
(2) C. Chree et J. M. Staag, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 227, 1928, p. 21.

n'apparaît pour l'indice I_D. Si l'on considère une diminution de la fréquence critique de F_2 d'au moins 10 % sa probabilité durant des heures nocturnes, pour un jour quelconque des quatre années étudiées est de 19 % ; pour chacun

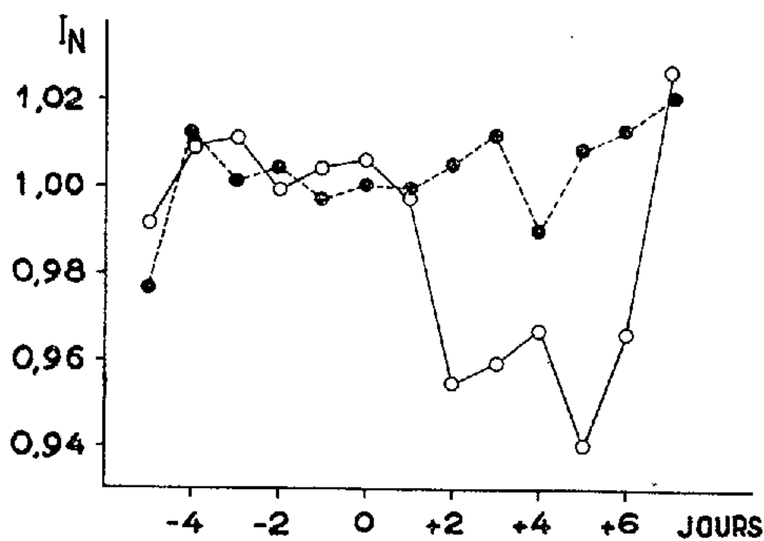


Fig. 1.

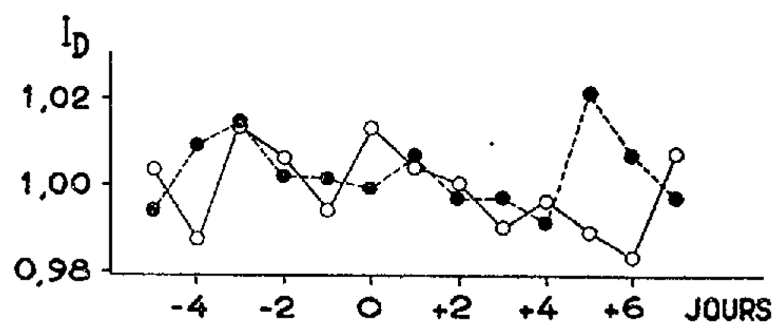


Fig. 2.

Courbes de l'indice ionosphérique moyen pour les heures nocturnes (*fig.* 1) et pour les heures diurnes (*fig.* 2) au cours du passage de —○—○— 73 taches R, —●——●— 97 taches Q.

des jours +2 à +6 inclus, pour les mêmes heures, elle devient de 32 %. Si l'on ne retient que les 25 taches R présentant des éruptions dont l'intensité optique a été notée 3 par au moins un observatoire, la diminution moyenne est plus grande et la probabilité légèrement supérieure (39 %). Autant qu'on puisse s'en rendre compte étant donné le petit nombre de cas rencontrés (36 éruptions 3 ou 3+), il semble que l'abaissement soit en rapport plus étroit avec le passage d'une tache qu'avec l'observation d'une éruption.

La diminution nocturne est à rapprocher des observations de l'absorption ionosphérique sur 2 Mc/s à Prince Rupert, effectuées par K. Davis et E. L. Haag (3) : ils remarquent qu'elle présente, avec l'activité géomagnétique, un bon coefficient de corrélation la nuit (0,7) alors que ce coefficient est faible le jour (0,17). D'autre part, la diminution de fréquence critique de la couche F_2 que nous mettons en évidence ici est un phénomène dont la durée s'étend d'une demi-journée à plusieurs jours et n'est pas comparable au " fade out " de courte durée (quelques heures au plus) qui accompagne souvent les éruptions solaires.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le calcul approximatif des sections efficaces de photo-ionisation atomique. I. L'emploi des fonctions d'onde hydrogénoïdes pour les états continus.* Note de M. **Michael John Seaton**, présentée par M. André Danjon.

Les fonctions d'onde de Bates et Damgaard sont employées pour les états quantifiés et les fonctions hydrogénoïdes pour le spectre continu. Les résultats numériques obtenus pour les transitions $np \rightarrow kd$ sont valables quand la série $n'd$ est presque hydrogénoïde.

(3) *J. Atm. Terr. Phys.*, 6, 1955, p. 18.

Les sections efficaces de photo-ionisation interviennent dans divers problèmes de physique et d'astrophysique. On a fait des calculs détaillés pour certains cas particuliers; des formules plus générales avaient été déjà suggérées par Bates (1) et par Vainshtein et Yavorsky (2), mais ces méthodes ne semblent guère utilisables pour une tabulation plus systématique. Pour les transitions entre les états quantifiés, Bates et Damgaard (3) ont obtenu une méthode plus générale en employant les fonctions d'onde $P_c(n^\star, l; r)$ données par le développement asymptotique de la solution de l'équation radiale, $n^\star$ étant le nombre quantique effectif. Nous considérons l'extension de cette méthode au problème de la photo-ionisation.

Une première approximation est obtenue en employant les fonctions $P_c(n^\star, l; r)$ pour les états quantifiés (n, l) et les fonctions hydrogénoïdes pour les états continus $(k, l \pm 1)$, qui donne les sections aux limites spectrales proportionnelles (4) aux carrés des intégrales

$$\sigma^{(c)}_{l\pm1}(n^\star, l) = \int_0^\infty P_c(n^\star, l; r)\, r \sqrt{\pi r}\, J_{2(l\pm1)+1}\left(\sqrt{8zr}\right) dr, \tag{1}$$

z étant la charge de l'ion résiduel. Cette approximation doit être valable quand la série n', $l \pm 1$ est presque hydrogénoïde et quand les intégrales (1) ne sont pas anormalement petites. Le tableau I donne des résultats numériques pour $(z/n^\star)^2 \sigma^{(c)}_{l+1}(n^\star, p)$, qui ne dépend pas de z, et le tableau II donne quelques comparaisons avec des calculs plus précis (dans chaque cas pour la limite spectrale).

TABLEAU I.

$\left(\frac{z}{n^\star}\right)^2 \sigma^{(c)}_{l+1}(n^\star, p)$.

$n^\star$	1,00	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
$\left(\frac{z}{n^\star}\right)^2 \sigma$ ...	0,00	1,53	2,50	3,08	3,07	2,40	+1,19	−0,24	−1,49	−2,21	−2,19
$n^\star$	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
$\left(\frac{z}{n^\star}\right)^2 \sigma$ ...	−1,46	−0,29	+0,93	1,79	2,00	1,51	+0,50	−0,65	−1,54	−1,86	−1,50

TABLEAU II.

		Na $3p \to kd$.	Na $4p \to kd$.	Mg^+ $3p \to kd$.	Si^+ $3p \to kd$.	Si^+ $4p \to kd$.
$\left(\frac{z}{n^\star}\right)^4 \sigma^2$	Tableau I	3,0	3,1	0,5	9,1	5,0
	Autres calculs	2,6 (5)	2,6 (5)	0,1 (6)	9,0 (6)	5,1 (6)

(1) *Month. Not.*, **106**, 1946, p. 423.
(2) *Dokl. Ak. Nauk. U. R. S. S.*, **89**, 1953, p. 813.
(3) *Phil. Trans.*, A., **242**, 1949, p. 101.
(4) BATES, *Month. Not.*, **106**, 1946, p. 432.

En employant les résultats de la table I, on peut calculer les coefficients α (unités $cm^3\,s^{-1}$) pour la recombinaison radiative ([7]). En général, les σ_{l-1} sont nettement plus petits que les σ_{l+1} ([4]), ([5]), ([6]) et peuvent être négligés. Aussi, puisque les coefficients α sont peu sensibles à la dépendance sur l'énergie des sections, nous pouvons obtenir une première approximation en employant des variations hydrogénoïdes. Le tableau III donne quelques coefficients pour Na qui sont nécessaires pour une comparaison avec les résultats d'expériences de laboratoire (C. Joslet et L. Herman, communication privée) et pour O qui sont utiles pour l'interprétation de certains spectres stellaires (E. M. Burbidge et G. R. Burbidge, communication privée).

TABLEAU III.

	Sodium.				Oxygène.	
État	$3p$.	$4p$.	$5p$.	$6p$.	$3p\,^3p$.	$3p\,^5p$.
Température (°K)	10^2	10^2	10^2	10^2	10^4	10^4
$10^{15}\times\alpha$	300	140	76	46	1,1	8,8

CALORIMÉTRIE. — *Étalonnage expérimental du microcalorimètre Calvet.* Note (*) de M. **Gaston Laville**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons montré ([1]) que la théorie du microcalorimètre Calvet se réduisait à connaître :

1° La réponse $u_2 t = \Sigma C_\nu(1-e^{-\lambda_\nu t})$ à la quantité de chaleur $q = t\Upsilon(t)$ dégagée dans la cellule.

2° La dérive du zéro $e(t) = -\Sigma\alpha_\nu e^{-\lambda_\nu t}$ produite par la variation $\Upsilon(t)$ de la température extérieure.

On peut montrer qu'il suffit de connaître $u_2(t)$ car ses coefficients C_ν sont, à un facteur près, ceux α_ν de $e(t)$.

En effet, l'état permanent étant établi, le flux dégagé compense les pertes. D'où $1 = P\Sigma C_\nu$ et comme $1 = \Sigma\alpha_\nu$, $\Sigma(\alpha_\nu - PC_\nu) = 0$.

Nous écrirons donc : $u_2(t) = 1/P - (1/P)\Sigma\alpha_\nu e^{-t/\tau_\nu}$.

Il reste à déterminer expérimentalement les valeurs numériques de P, α_ν, τ_ν, et l'on pourra ensuite résoudre les deux problèmes : *a*. trouver à partir d'un enregistrement la quantité de chaleur $q(t)$ dégagée; *b*. corriger l'enregistrement en cas de dérive du zéro. Pour cela une seule expérience préliminaire suffit.

([5]) Rudkjøbing, *Publ. Køb. Obs.*, n° **124**, 1940.

([6]) Biermann et Lübeck, *Z. Astr.*, **26**, 1949, p. 43.

([7]) Seaton, *Month. Not.*, **111**, 1951, p. 368.

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1060.

Injectons dans la cellule un flux de chaleur constant produit par le passage d'un courant connu dans une résistance connue. L'enregistrement obtenu sera reporté, très agrandi, sur une feuille de papier. On constate, que même dans les cas défavorables, cette courbe est presque une exponentielle et qu'en tout cas, on commet une erreur négligeable en la représentant par la formule à deux termes :

$$f(t) = \frac{1}{P}\left(\alpha_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \alpha_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \qquad \text{avec} \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1. \tag{1}$$

Le second terme est très petit α_2 et τ_2 étant très petits vis-à-vis de α_1 et τ_1.

L'ordonnée à l'origine $f(0)$ est mesurée et l'on en déduit de suite $P = 1/f_{(0)}$.

Intégrons graphiquement la courbe $f(t)$ par la méthode de Massau [2]. On obtient, en la rapportant à son asymptote, une seconde courbe $g(t)$ disposée comme $f(t)$ et sous celle-ci.

$$g(t) = \frac{1}{P}\left(\alpha_1 \tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \alpha_2 \tau_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right). \tag{2}$$

Construisons enfin la courbe $g(t)/f(t)$. Si c'est une droite d'ordonnée constante τ_1, $f(t) = (1/P)\, e^{-t/\tau_1}$ et $u_2(t) = (1/P)(1 - e^{-t/\tau_1})$.

En général $g(t)/f(t)$ n'est pas tout à fait constant. Éliminons e^{-t/τ_2} entre (1) et (2) :

$$g(t) - \tau_2 f(t) = \frac{\alpha_1(\tau_1 - \tau_2)}{P} e^{-\frac{t}{\tau_1}}. \tag{3}$$

On construira donc la courbe $h(t)$ en retranchant des ordonnées de $g(t)$ les ordonnées de $f(t)$ multipliées par un facteur convenable τ_2. Alors

$$h(t) = \frac{\alpha_1(\tau_1 - \tau_2)}{P} e^{-\frac{t}{\tau_1}}$$

est une exponentielle exacte, ce qui se vérifie avec précision. Sur cette exponentielle on mesure τ_1 ainsi que son ordonnée à l'origine $h(0) = \alpha_1(\tau_1 - \tau_2)/P$ et ainsi se trouvent déterminées toutes les valeurs de α_1, $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$, τ_1, τ_2, P et τ.

Restitution de $q(t)$ à partir de l'enregistrement $y(t)$.

On a

$$y = \frac{d}{dt}\int_0^t u_2(t-u)\, q'(u)\, du.$$

Posons :

$$\begin{cases} I_1 = \displaystyle\int_0^t q'(u)\, e^{-\frac{t-u}{\tau_1}}\, du \\ I_2 = \displaystyle\int_0^t q'(u)\, e^{-\frac{t-u}{\tau_2}}\, du. \end{cases}$$

---

[2] *Voir* D'OCAGNE, *Calcul graphique et Nomographie*, Doin, Paris, 38.

On trouve :

$$y = \frac{1}{P}\left[\frac{\alpha_1}{\tau_1}I_1 + \frac{\alpha_2}{\tau_2}I_2\right], \qquad \int_0^t y\,dt = \frac{1}{P}\left[-\alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_2 + q(t)\right],$$

$$\int_0^t dt \int_0^t y\,dt = \frac{1}{P}\left[\alpha_1\tau_1 I_1 + \alpha_2\tau_2 I_2 - \tau q + \int_0^t q\,dt\right].$$

L'élimination de I_1 et I_2 suivie d'une dérivation conduit à l'équation différentielle :

$$\tau q' + q = P\left[\tau_1\tau_2 y' + (\tau_1 + \tau_2)y + \int_0^t y\,dt\right]$$

dont la solution est :

$$q = P\left[\tau y + \int_0^t y\,dt - \frac{\alpha_1\alpha_2(\tau_1 - \tau_2)^2}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t y'(t)\, e^{\frac{t}{\tau}}\,dt\right]$$

ou encore

$$q = P\left[\tau y + \int_0^t y\,dt - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}\frac{P^2 h(0)^2}{\tau}.e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t y'(t)\, e^{\frac{t}{\tau}}\,dt\right]$$

où ne figurent plus que des quantités connues par l'étalonnage préalable. La restitution de q s'obtient par des intégrations graphiques immédiates. Lorsque $\alpha_2 = 0$ on retrouve la formule de Tian-Calvet.

Correction de la dérive. — La température extérieure variant suivant $\theta_3 = \psi(t)$ la dérive est $\delta = -P\int_0^t f(u)\,\psi'(t-u)\,du$ où $f(t)$ est la fonction déterminée plus haut. Ce produit de composition se calcule aisément par voie graphique, comme nous le montrerons ultérieurement. Le cas, où $\psi(t) = at$ et où $\alpha_2 = 0$ donne immédiatement la dérive indiquée par Calvet

$$\delta = -a\tau\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right).$$

MAGNÉTOSTATIQUE. — *Les conditions aux limites pour les milieux magnétiques de perméabilité infinie.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les traités classiques ([1]), on indique simplement que les lignes d'induction sont normales ou tangentes à la surface limitant le milieu $\mu = \infty$. Nous allons voir qu'il y a d'autres possibilités et nous préciserons les conditions de validité des hypothèses habituelles.

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) *Voir* par exemple : L. V. Bewley, *Two-dimensional Fields*; MacMillan, New York, 1948, p. 68 et 152; E. Durand, *Electrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 542-545.

Soient θ et θ_0 les angles que forment les lignes d'induction avec la normale à la surface de séparation de deux milieux de perméabilité μ et μ_0; les conditions aux limites pour μ fini s'écrivent

$$B_0 \cos \theta_0 = B \cos \theta, \tag{1}$$

$$\frac{B_0}{\mu_0} \sin \theta_0 = \frac{B}{\mu} \sin \theta. \tag{2}$$

Notons d'abord que lorsque $\mu \to \infty$, les champs magnétiques $\vec{H} = \vec{B}/\mu$ et $\vec{H}_0 = \vec{B}_0/\mu_0$ restent finis. Cela résulte du théorème d'Ampère selon lequel la circulation de $\vec{H}$ le long d'une courbe fermée est toujours égale à l'intensité totale du courant à travers une surface qui s'appuie sur la courbe. Dans ces conditions il y a deux cas à envisager :

1° *Le champ magnétique* $\vec{H}$ *est nul dans le milieu* $\mu = \infty$. — L'induction $\vec{B}$ peut alors garder une valeur finie puisqu'elle se présente sous la forme $(\infty \times 0)$ Il en est de même pour l'intensité d'aimantation $\vec{M}$ qui est alors égale à $\vec{B}/\mu_0$. D'après (2), il y a deux possibilités :

a. Si $\vec{B}_0$ est différent de zéro, on a $\theta_0 = 0$, c'est-à-dire que les lignes d'induction abordent normalement la surface de séparation du côté μ_0. L'angle θ peut prendre une valeur quelconque.

b. Si $B_0 = 0$, d'après (1) on a alors $\theta = \pi/2$, c'est-à-dire que les lignes d'induction dans le milieu $\mu = \infty$ sont parallèles à la surface. (On peut imaginer que $\vec{B}_0 \to 0$ et que θ_0 reste toujours nul.)

2° *Le champ magnétique* $\vec{H}$ *n'est pas nul*. — L'induction $\vec{B}$ est alors infinie ainsi que l'intensité d'aimantation $\vec{M}$. Pour que $\vec{B}_0$ reste fini, il faut d'après (1), que l'on ait $\theta = \pi/2$; cette expression prend la forme

$$B_0 \cos \theta_0 = 0 \times \infty. \tag{3}$$

Il y a deux cas à considérer suivant la vraie valeur de (3) :

a. La vraie valeur de (3) est nulle. Dans ces conditions (3) donne $\theta_0 = \pi/2$; on ne peut, en effet, avoir $B_0 = 0$ car ceci entraînerait $\vec{H} = 0$ d'après (2), et ceci nous ramènerait au cas précédent.

La double condition $\theta = \theta_0 = \pi/2$, nous montre que les lignes d'induction sont, de part et d'autre, parallèles à la surface ; il n'y a donc plus réfraction des lignes d'induction.

b. La vraie valeur de (3) n'est pas nulle. L'angle θ_0 peut alors prendre une valeur quelconque.

Pour calculer un système contenant une substance de perméabilité très grande (disons $\mu > 1000$), on a une bonne approximation et une grosse simpli-

fication en faisant $\mu = \infty$. Mais pour mettre le problème en équation, il est nécessaire de savoir *a priori* à quel type de conditions on a affaire, parmi les quatre que nous venons de signaler.

Le cas $H = 0$ est facile à prévoir On sait que les masses magnétiques sont les sources de $\vec{H}$. Pour que ce dernier soit nul, il suffit que l'on puisse trouver une distribution de ces masses magnétiques, qui annule dans le blindage le champ B_i/μ_0 dû aux courants influençants. Cela est possible si le système

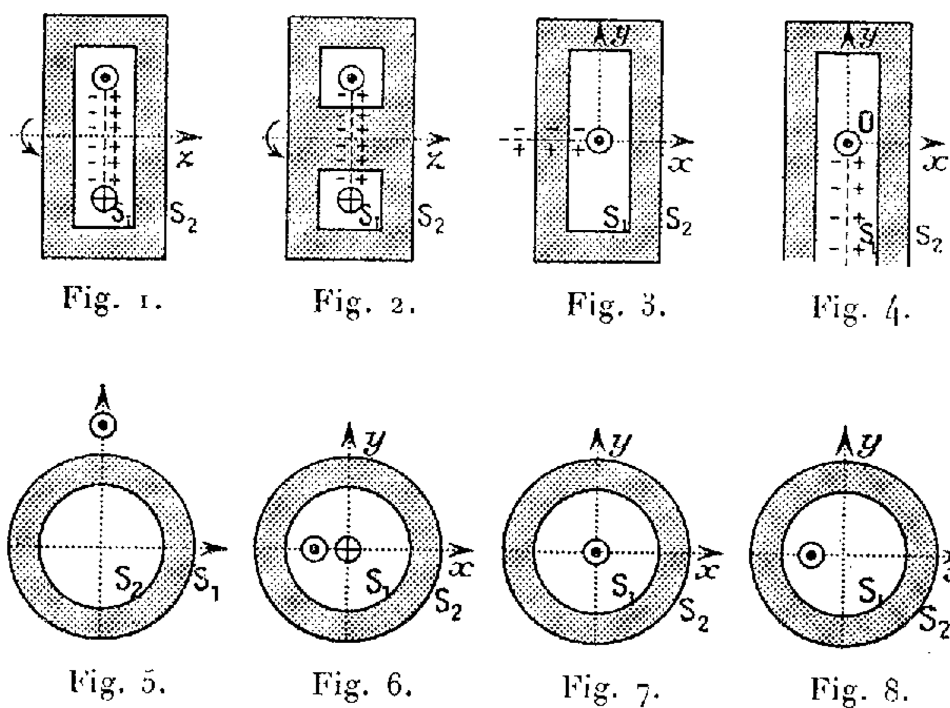


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

magnétique équivalant aux courants influençants ne coupe pas la surface du blindage; c'est impossible dans le cas contraire. Par exemple si l'on a un courant linéaire (rectiligne indéfini ou circulaire), c'est le feuillet qui est le système magnétique équivalent; dans le cas des figures 2, 3, 7, 8, il coupe la surface du blindage et l'on ne peut avoir $H = 0$ pour ces systèmes. Dans le cas des figures 1 et 4 au contraire, le feuillet ne coupe pas la surface du blindage et l'on a $H = 0$; il en est toujours ainsi quand le courant est en dehors du blindage, comme dans la figure 6. Dans ces derniers systèmes on a $\theta_0 = 0$ sur la surface S_1 qui est du côté des courants influençants et $B_0 = 0$ sur l'autre surface S_2; l'angle θ est égal à $\pi/2$ sur S_2 et il est quelconque sur S_1.

Le cas $\vec{H} \neq 0$ se rencontre avec les systèmes où n'apparaît pas de magnétisme libre comme dans la figure 7 relative à un courant rectiligne dans l'axe d'un cylindre creux. $\vec{H}$ est donc égal à $\vec{H}_i = \vec{B}_i/\mu_0$ des courants influençants. On a immédiatement la solution, même si μ est fini; B_0 est différent de zéro de chaque côté du blindage et, à l'intérieur de ce dernier, $B = \infty$, $\theta = \pi/2$.

En superposant un système du type $\vec{H} = 0$ avec un système du type $\vec{H} = \vec{H}_i$, on obtient un système mixte pour lequel $B = \infty$, $\theta = \pi/2$ sur S_1 et S_2. A l'extérieur, on a $B_0 \neq 0$ et θ_0 quelconque. Par exemple en superposant les systèmes des figures 6 et 7, on obtient le système mixte de la figure 8. Si on

conserve une valeur grande, mais finie pour μ, dans les systèmes du type $\vec{H}=\vec{H}_i$, on peut ajouter leur induction à la valeur finie de l'induction des systèmes du type $\vec{H}=0$ et l'on a alors une bonne approximation.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Valeur du pouvoir séparateur théorique de l'objectif électrostatique à immersion.* Note de M. **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

En utilisant les propriétés des trajectoires électroniques dans le voisinage de la cathode émissive, et la loi d'émission de Lambert, nous montrons que la formule ordinairement admise pour le pouvoir séparateur théorique ne constitue pas une limite absolue, et nous donnons une évaluation nouvelle de cette limite.

Le pouvoir séparateur (P. S.) de l'objectif à immersion a déjà fait l'objet de nombreux calculs, avec des résultats très dispersés; ces différences tiennent à une différence de méthode, suivant que l'on détermine *le diamètre minimum* d'un pinceau électronique élémentaire, ou que l'on recherche *la répartition de l'intensité* dans la même région. Dans le premier cas, le P. S. est donné par $\delta_1=1,2\overline{\Phi}_0/E_0$ (¹); $\overline{\Phi}_0$ est la vitesse la plus probable de sortie exprimée en Volt, et E_0 le champ extracteur. Cette dimension représente le diamètre du cercle de moindre confusion, et correspond à un angle d'émission de 45°; dans le plan « de Gauss » on aurait $\delta_G=2\overline{\Phi}_0/E_0$. Pour $\overline{\Phi}_0=0,1$ V et $E_0=40$ kV/cm : $\delta_1=30$ mμ. Le deuxième cas n'a été étudié jusqu'à présent que par Recknagel (²), qui fait intervenir la diffraction; le P. S. serait alors de l'ordre de grandeur de λ_0, longueur d'onde correspondant à $\overline{\Phi}_0$: $\delta_2=\lambda_0[(1/\lambda_0)(\overline{\Phi}_0/E_0)]^{1/4}$; dans l'exemple envisagé : $\delta_2=6$ mμ.

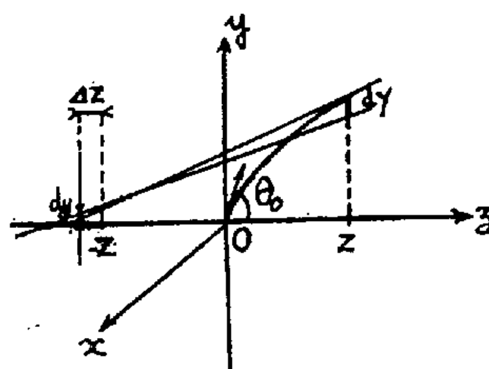


Fig. 1.

Considérons les électrons issus d'un point objet O, dont les trajectoires sont situées dans un plan zOy (fig. 1) et dont la vitesse de départ est $\overline{\Phi}_0$. Dans le proche voisinage de la cathode, ces trajectoires sont des arcs de paraboles, car E_0 est constant. Le faisceau des tangentes menées à l'abscisse Z enveloppe

(¹) L. A. Arcimovitch, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 8, 1944, p. 313.

(²) A. Recknagel, *Z. Phys.*, 120, 1943, p. 331.

une caustique virtuelle, dont l'objectif, *supposé parfait*, donnera une image réelle, le plan conjugué du plan (— Z) constituant le plan image de Gauss. Si on s'en tient, pour simplifier, au cas cylindrique, tous les électrons traversant un segment dY semblent provenir d'un segment objet virtuel dy. En prenant une répartition électronique en $A \cos\theta_0$, avec $2A = N_0$, nombre total d'électrons émis dans le plan zOy, et si on ne considère que les objectifs à haut P. S., c'est-à-dire où E_0 est très grand (20 à 50 kV/cm par ex.) on arrive finalement au système d'équations :

$$\left\{\begin{array}{l} n = \dfrac{N_0}{4\overline{\Phi}_0/E_0}\left(k + \dfrac{1 - 2\cos^2\theta_0}{\cos\theta_0}\right)^{-1} \\ y = 2\dfrac{\overline{\Phi}_0}{E_0}\sin\theta_0\,(k - \cos\theta_0) \end{array}\right.$$

qui représentent dans chaque plan de section du faisceau (dont la position est donnée par la valeur de k), la répartition de la densité électronique $n = f(y)$ en coordonnées paramétriques. k est défini par $\Delta Z/2\sqrt{Z} = k(\Phi_0/E_0)^{1/2}$. Le « plan de Gauss » correspond à $k = 0$; on retrouve bien la formule donnant la variation du diamètre du faisceau dans les théories géométriques précédentes (la formule donnant y est vraie également en symétrie de révolution) : $y = (\overline{\Phi}_0/E_0)\sin 2\theta_0$ soit $\delta_G = 2y_G = 2\overline{\Phi}_0/E_0$. Nous avons tracé les courbes $n = f(y)$ pour différentes valeurs de k (voir *fig.* 2) : L'aire de la courbe est

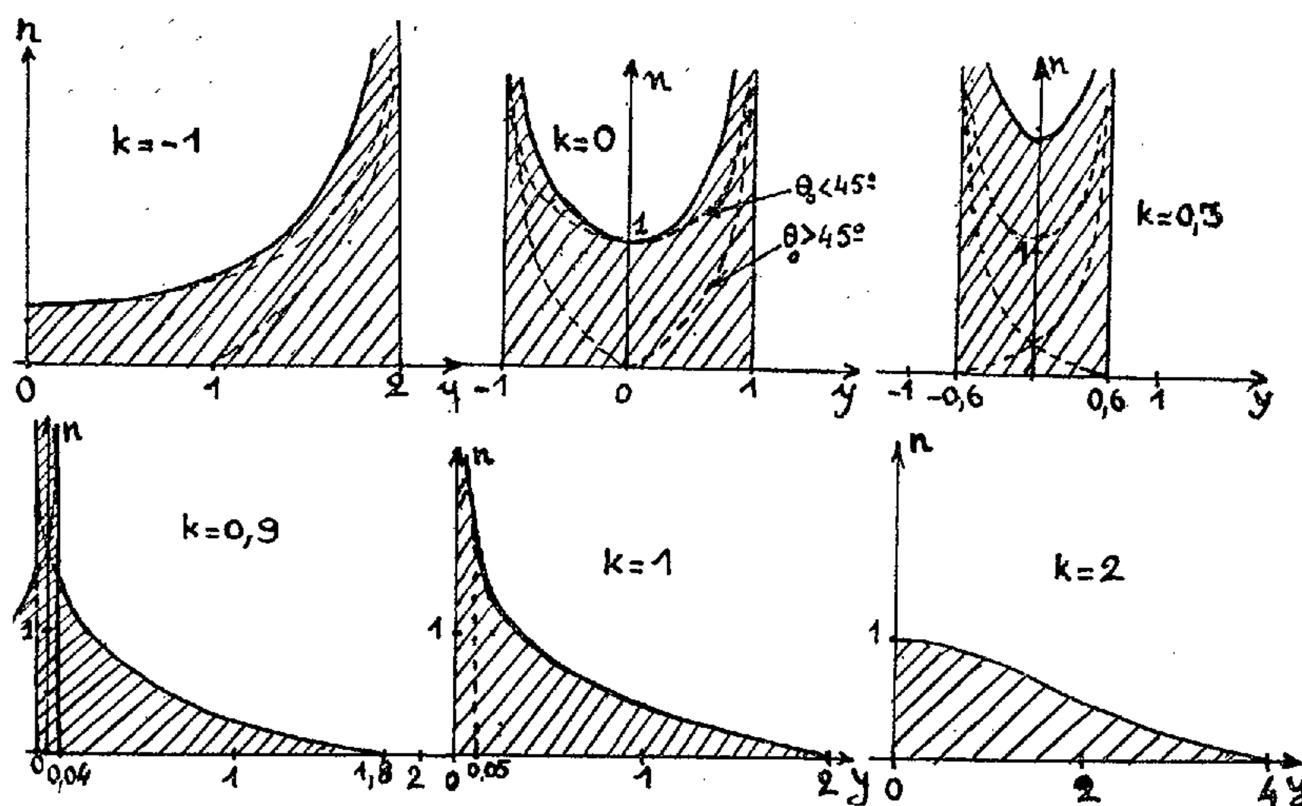


Fig. 2. — Abscisses : 1 unité = $\overline{\Phi}_0/E_0$; ordonnées : 1 unité = $N_0/(4\overline{\Phi}_0/E_0)$.

finie au voisinage des valeurs de y pour lesquelles n est infini, l'aire totale étant égale à N_0. La figure 2 montre l'évolution de n dans des plans se rapprochant de la pointe de la caustique, puis la dépassant. Pour $k = 0,3$, le faisceau est le plus étroit, et l'on retrouve bien $2y_1 = 1,2\overline{\Phi}/E_0$. *Mais la mise au point sera*

meilleure si elle se fait dans le plan conjugué du plan $k = 1$; le faisceau y présente un point très lumineux entouré d'un halo large, peu éclairé : 40 % des électrons sont compris entre les valeurs $y_3 = \pm\, 0,05\overline{\Phi}_0/E_0$. On peut donc considérer la valeur $\delta_3 = 0,1\,\overline{\Phi}_0/E_0$ comme le P. S. associée à $\overline{\Phi}_0$.

Pour une vitesse différente, $\Phi_0 = a\overline{\Phi}_0$ on aurait des répartitions qualitativement identiques, les plans précédents étant affectés des coefficients $k\sqrt{a}$; pour tenir compte des différentes vitesses, il faudrait considérer l'intensité résultante. Mais le spectre des vitesses étant très étroit, surtout dans le cas d'émission thermoélectronique, le nombre d'électrons correspondant à Φ_0 décroît rapidement lorsqu'on s'écarte de $\overline{\Phi}_0$, et la répartition initiale sera peu modifiée. On aura un bon ordre de grandeur du P. S. théorique en prenant $d_{th} = 2\delta_3$ soit $d_{th} = 0,2\overline{\Phi}_0/E_0$. Dans l'exemple vu plus haut : $d_{th} = 5\,m\mu$.

Le P. S. d_{th} ainsi déterminé est meilleur que celui donné par la formule de Recknagel, mais toujours de l'ordre de λ_0 ($\lambda_0 = 4\,m\mu$, pour $\overline{\Phi}_0 = 0,1$ V), et *six fois meilleur que* δ_1. Nous parvenons à un résultat très raisonnable, car il est normal que l'optique géométrique fournisse une valeur inférieure à celle de l'optique ondulatoire.

Cette étude montre de plus : *a.* qu'on ne peut améliorer ce P. S. en diaphragmant les faisceaux élémentaires, sauf si l'on réduit l'ouverture en dessous de $\theta_0 = 30°$ (qui donne $y = 0,05\,\Phi_0/E_0$ pour $k = 1$); *b.* qu'il est effectivement possible d'obtenir *expérimentalement* des P. S. meilleurs que δ_1 ; on ne pourra toutefois atteindre d_{th} car les aberrations de l'objectif lui-même, de l'ordre de 10 mμ, interviendront ([3]).

LUMINESCENCE. — *Sur les sulfures de zinc à luminogène or. Action du fer.* Note (*) de M. **Noubar Arpiarian**, présentée par M. Jean Cabannes.

Détermination de l'optimum de fluorescence de ZnS (Au). Influence du titre en Fe dans ZnS (Au, Fe) : renforcement de la luminescence aux faibles concentrations (effet sensibilisateur), affaiblissement aux fortes concentrations (effet extincteur ou poison). Existence d'une isochrone d'équilibre.

L'or est cité dans la littérature comme luminogène possible du sulfure de zinc ([1]), mais, à notre connaissance, aucune étude systématique n'avait encore été entreprise sur ce sujet.

Notre travail a porté sur du sulfure de zinc hexagonal (wurtzite), obtenu

---

([3]) A. Septier, *Ann. Radioélect.*, 9, 1954, p. 374.

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) S. T. Henderson, *Proc. Roy. Soc. London*, A 173, 1939, p. 323; F. A. Kröger, *J. Opt. Soc. Amer.*, 39, 1949, p. 670.

par calcination à 1 150° en creusets brasqués avec 3 % de ClNa comme fondant. L'addition d'or était faite sous forme de chlorure jaune. Pour chaque concentration d'or, plusieurs échantillons étaient préparés séparément afin de tenir compte des fluctuations qui peuvent se produire dans la calcination.

Nous avons d'abord déterminé la concentration d'or donnant le maximum d'intensité de fluorescence. Pour cela, nous avons fait varier le titre τ entre 0 et $3 \times 2,17.10^{-3}$ g Au : g ZnS. Les produits ont été longuement excités par de la lumière de Wood (3 650 Å), filtrée par un verre à l'oxyde de nickel de 1 cm d'épaisseur et une solution saturée de SO_4Cu de 2 cm d'épaisseur. L'intensité de luminescence a été mesurée à 20° à l'aide d'un phototube multiplicateur IP 22.

Les résultats sont résumés par la figure 1, où se trouvent portés en abscisse log (τ/2,17) et en ordonnée l'intensité de luminescence sous excitation constante, en unités arbitraires. L'ordonnée du maximum est la moyenne des mesures sur 10 échantillons préparés séparément.

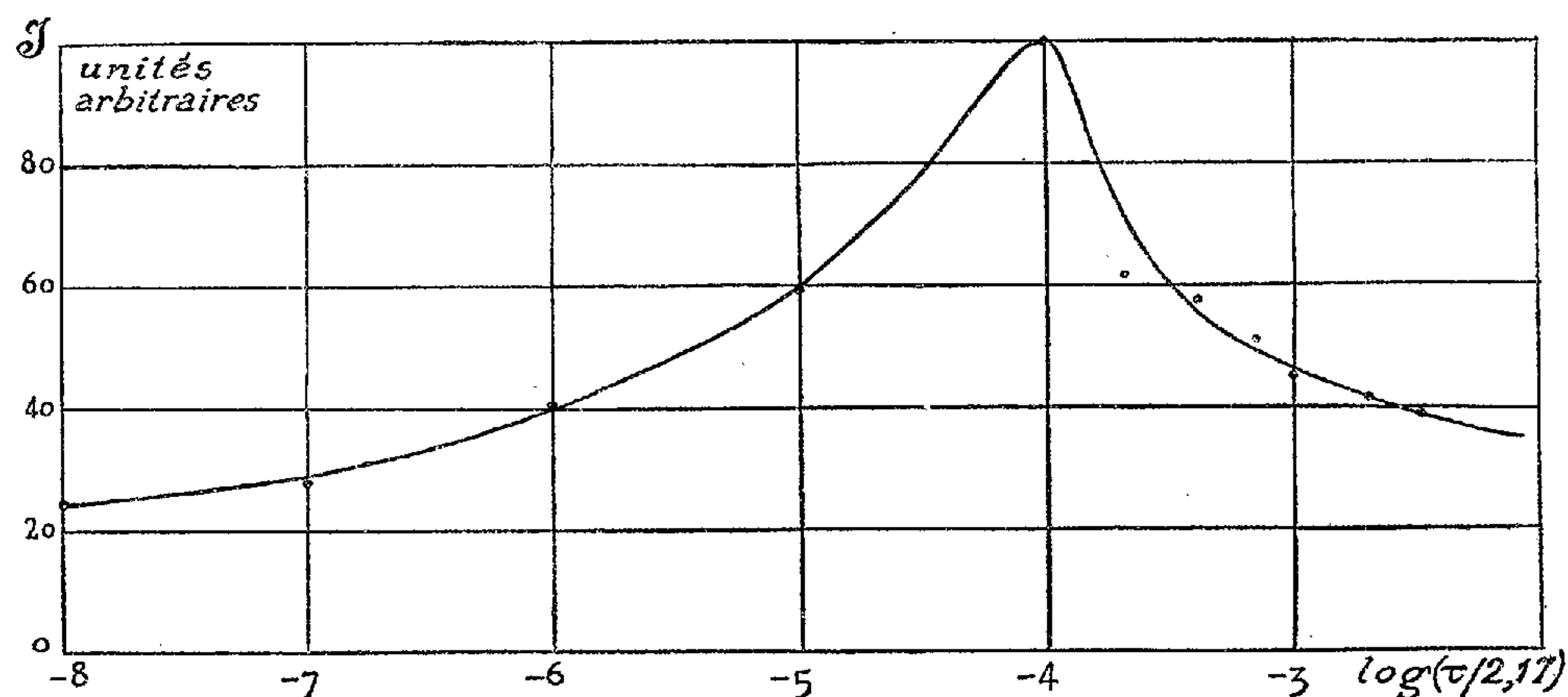


Fig. 1. — Influence du titre τ de l'or sur l'intensité de fluorescence de ZnS(Au).

L'optimum de fluorescence a lieu, pour ces produits, au voisinage de $\tau_0 = 2,17.10^{-4}$, titre en Au qui correspond atome pour atome au titre en Cu $0,7.10^{-4}$, légèrement inférieur à l'optimum de fluorescence de ZnS(Cu) [2]. Cette remarque suggère *a priori* une analogie entre les mécanismes d'activation de ces deux luminogènes.

La courbe ne part pas de zéro, car le sulfure de zinc pur additionné de 3 % de ClNa et calciné comme décrit ci-dessus est fluorescent. Sa fluorescence est de l'ordre de 15 à 20 % de celle de ZnS(Au) optimum.

Ayant arrêté notre choix sur le titre $2,17.10^{-4}$ g Au : g ZnS, nous avons étudié une série de produits ayant cette même teneur en or, et de titres atomiques x rapportés à l'or variant de 1 à 100 % de fer. Les mesures de déclin

(2) A. Guntz, *Thèse*, Paris, 1925, p. 12.

ont porté sur les produits de titres 1, 2, 3, 4, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 30, 50, 75, 100 % (deux échantillons de chacun).

On constate (*fig.* 2) l'existence d'une isochrone d'équilibre très vite atteinte (10 s) et située en dessous de l'isochrone zéro.

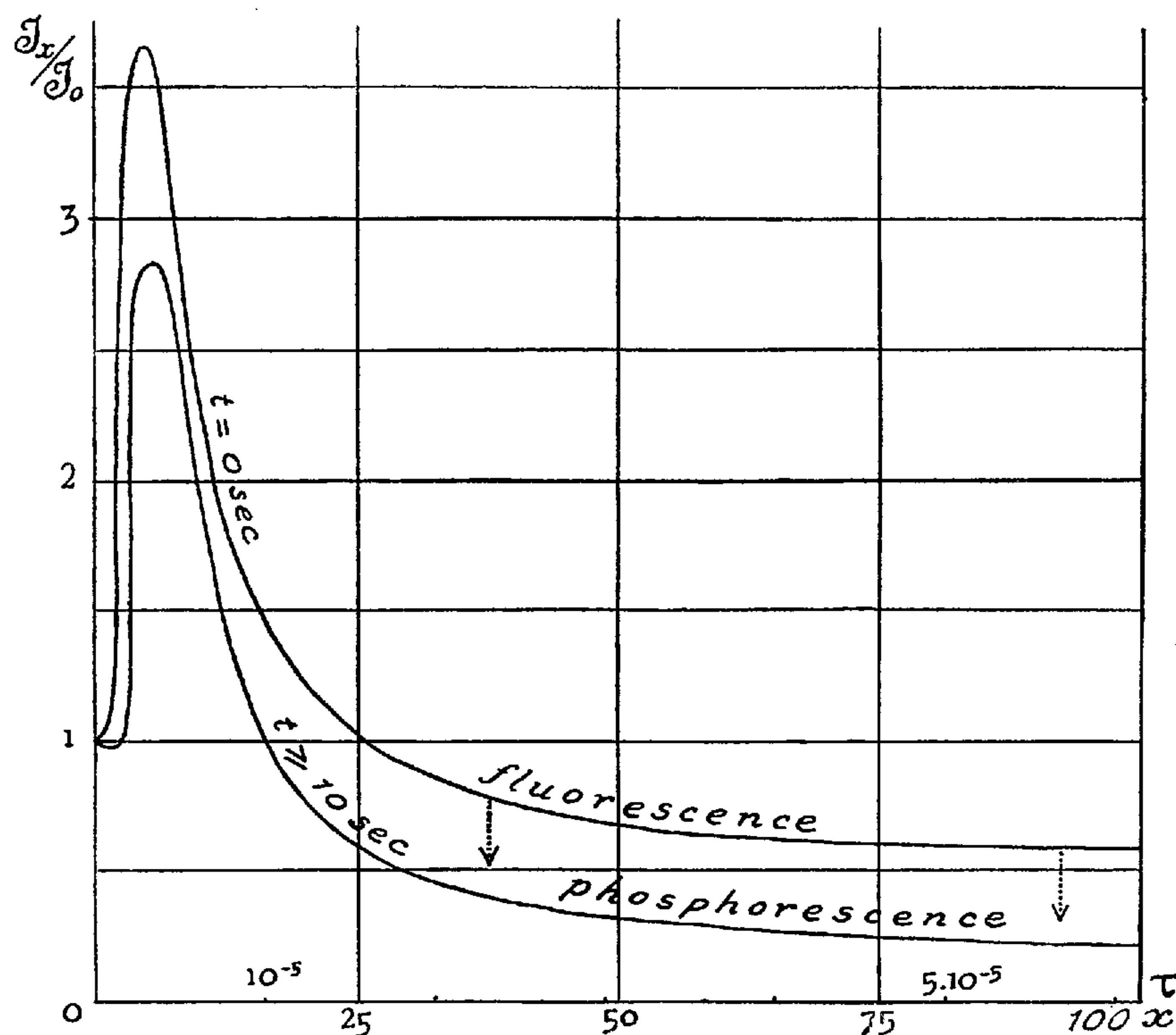


Fig. 2. — Courbes isochrones du rapport $\mathcal{I}_x/\mathcal{I}_0$ de l'intensité de luminescence de ZnS (Au, Fe) à celle de ZnS (Au) en fonction du titre τ et du titre atomique x en fer.

Pour les titres < 25 %, il y a renforcement de l'intensité, avec un maximum très accentué au voisinage de 5 % (l'intensité est triplée).

Au-delà du titre 25 % apparaît l'effet extincteur.

Il faut donc admettre que l'adjonction de fer à ZnS(Au) provoque un double effet :

1° Un effet prévisible d'extinction (effet poison ou tueur), apparent surtout aux fortes concentrations de fer.

2° Un effet renforçateur de la luminescence aux faibles concentrations, masquant alors l'effet extincteur.

Ce renforcement pourrait être attribué à un mode spécial de sensibilisation dont le mécanisme resterait à préciser. Nous n'avons pas connaissance qu'il ait jamais été signalé.

Pour ZnS(Cu, Fe), on observe bien l'existence d'une isochrone d'équilibre

et de l'effet extincteur, mais l'effet renforçateur ne se manifeste pas ([3]). L'explication donnée pour l'isochrone d'équilibre est encore valable ici.

D'autre part, dans des essais effectués sur ZnS(Cu, Co) par J. Saddy et moi-même ([4]), l'aspect particulier des courbes isochrones pourrait peut-être s'interpréter d'une manière analogue.

RAYONS X. — *Sur les spectres d'absorption* L *de l'or dans le métal pur et dans les alliages or-palladium.* Note (*) de M. **Chintamani Mande**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur a étudié les spectres d'absorption L de l'or dans le métal pur et dans deux alliages or-palladium. On trouve dans le cas des alliages que les trois discontinuités L sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde et que la forme de la discontinuité L_{III} est modifiée.

Aux cours des diverses études sur les spectres des rayons X des métaux et des alliages qui ont été faites par Mlle Cauchois et ses collaborateurs au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Paris, j'ai été amené à étudier les spectres d'absorption L de l'or, dans le métal pur et dans deux alliages or-palladium. L'alliage A contient 88 % d'or en poids (79,9 % d'atomes d'or), tandis que l'alliage B contient 55 % d'or en poids (39,8 % d'atomes d'or).

Les spectres ont été obtenus en utilisant un spectrographe à focalisation par transmission, de 40 cm de diamètre, équipé avec un cristal de mica; je me suis servi des plans $(\bar{2}01)$. Les microphotogrammes ont été obtenus, avec des agrandissements de 7 et de 50 fois au moyen d'un appareil de Moll modifié au laboratoire, en particulier par adjonction d'une cellule photoélectrique et d'un amplificateur.

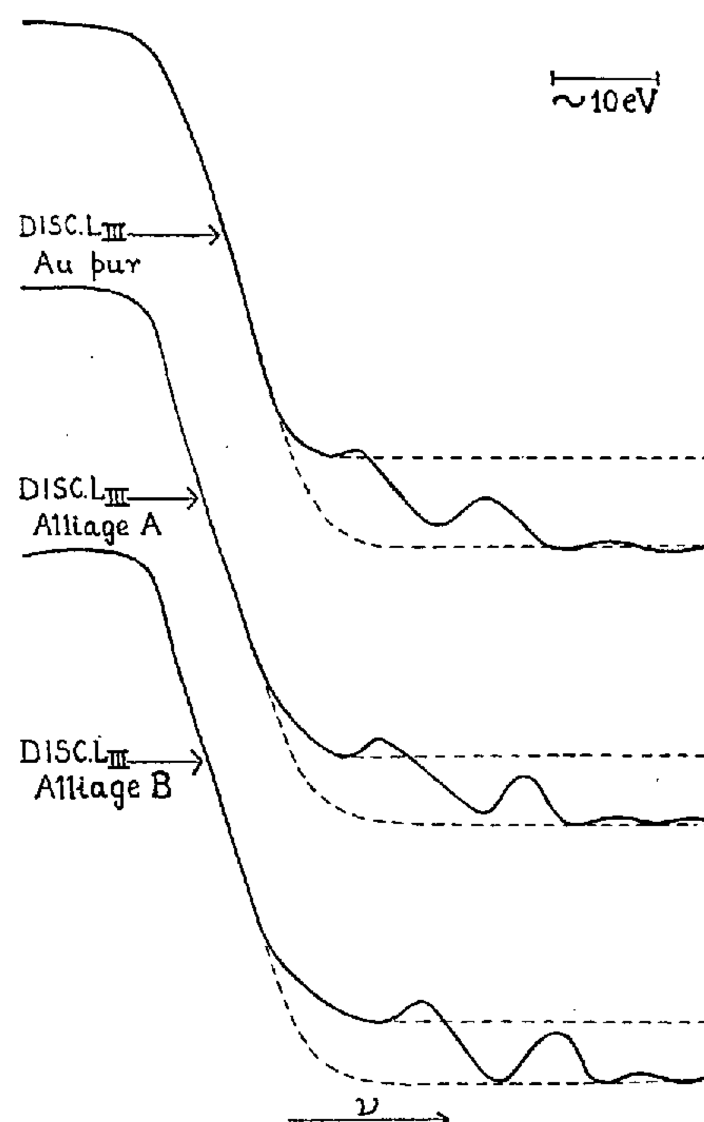
On voit que (tableau I) les valeurs des longueurs d'onde des trois discontinuités L pour le métal pur trouvées par moi-même concordent avec celles données par Mlle Cauchois ([1]). Cependant, en ce qui concerne les alliages, les discontinuités semblent être déplacées vers les grandes longueurs d'onde. Pour les alliages, les discontinuités L_{II} et L_{III} sont déplacées d'environ 1,8 eV, tandis que L_I est déplacée de 2,5 eV. Il est intéressant de noter que Semat ([2]) a observé que la discontinuité L_{III} pour Au_2O_3 est déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle du métal pur, de $1,4 \pm 0,7$ eV.

Nous avons fait une série de mesures afin d'étudier la forme de la discontinuité L_{III} dans le métal pur et dans ces deux alliages. Les discontinuités d'absorption ont une forme compliquée (voir figure), contrairement à ce que

([3]) N. Arpiarian, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 387.
([4]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1948.

(*) Séance du 7 mars 1955.
([1]) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 465.
([2]) H. Semat, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 688.

l'on aurait pu croire à la suite de la théorie de Weisskopf et Wigner (3). La forme générale de L_{III} de l'or pur obtenue dans ce travail paraît être la même que celle trouvée par Semat ou par Richtmyer, Barnes et Ramberg (4), avec spectromètre à deux cristaux, mais la résolution de la structure fine semble être



meilleure ici. Du côté des courtes longueurs d'onde des discontinuités principales, nous trouvons deux maxima donnant l'impression qu'il existe deux discontinuités secondaires. Les positions de ces maxima dans la courbe d'absorption L_{III} du métal pur, telles qu'elles furent trouvées par ces différents chercheurs, sont comparées dans le tableau II. On notera que, en ce qui concerne les alliages, ces maxima sont progressivement déplacés vers les grandes énergies. Ce déplacement des maxima est indiqué sur le tableau III.

Nous avons également mesuré les largeurs idéalisées de ces discontinuités L_{III}, suivant la convention de Sandström (5). Tandis que les largeurs respectives des discontinuités L_{III} des deux alliages sont les mêmes, elles sont un peu plus grandes que celle du métal pur. Les largeurs sont les suivantes :

Au pur...........	10,2 eV	± 1 eV.
Alliage A.........	14,0 eV	
» B.........	14,0 eV	

(3) V. Weisskopf et E. Wigner, *Z. Physik*, 63, 1930, p. 54.
(4) F. K. Richtmyer, S. W. Barnes et E. Ramberg, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 843.
(5) A. E. Sandström, *Phil. Mag.*, 22, 1936, p. 497.

Semat donne 14,6 ± 0,7 eV comme valeur de la largeur idéalisée de la discontinuité L_{III} de l'or pur. D'après les courbes de Richtmyer, Barnes et Ramberg, elle paraît être d'environ 10 eV, ce qui s'accorde avec la valeur que nous avons obtenue.

TABLEAU I.

		Absorption.		
		L_I	L_{II}	L_{III}
λ en u. x. d'après Cauchois (or pur)...		861,63	900,74	1 037,84
Or pur	λ (u. x.)................	861,62	900,70	1 037,86
	$\frac{\nu}{R}$	1 057,62	1 011,73	878,03
	E (eV)..................	14 357,2	13 734,3	11 919,2
Alliage A	λ (u. x.)................	861,77	900,82	1 038,03
	$\frac{\nu}{R}$	1 057,44	1 011,60	877,88
	E (eV)..................	14 354,7	13 732,5	11 917,3
	ΔE (eV)................	2,5	1,8	1,9
Alliage B	λ (u. x.)................	861,77	900,79	1 038,01
	$\frac{\nu}{R}$	1 057,44	1 011,63	877,90
	E (eV)..................	14 354,7	13 732,9	11 917,5
	ΔE (eV)................	2,5	1,4	1,7

TABLEAU II.

	d_1.	d_2.
Semat...........	~12	~20
Richtmyer, Barnes et Ramberg.....	~10	~20
Auteur..........	12,8	24,5

TABLEAU III.

	d_1.	d_2.
Au pur..........	12,8	24,5
Alliage A........	16,1	29,7
Alliage B........	20,2	32,9

d_1, distance en eV entre le premier maximum et le point d'inflexion; d_2, distance en eV entre le deuxième maximum et le point d'inflexion.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Excitation par interaction coulombienne du thallium.* Note de MM. **Roland Barloutaud**, **Tovy Grjebine** et **Michel Riou**, présentée par M. Francis Perrin.

L'excitation coulombienne par protons de $^{203,205}Tl$ permet d'observer des raies γ de 205, 280 et 410 keV. On détermine les courbes d'excitation en cible épaisse et les sections efficaces absolues.

Heydenburg et Temmer [1] ont observé l'excitation coulombienne dans le thallium naturel (203 : 29,5 % ; 205 : 70,5 %) par émission d'une raie γ

(1) *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 352.

vers 220 keV. Mc Clelland et Goodman ont, d'autre part, observé une raie γ de 380 keV ([2]). Nous avons repris cette étude à l'aide de l'accélérateur Van de Graaff de Saclay dont les protons frappent une cible épaisse de thallium naturel. Les rayonnements γ sont détectés par un spectromètre à scintillations [NaI(Tl)] placé à environ 10 cm de la cible. Pour absorber les rayonnements X et ceux dus au bruit de fond, des écrans de Cd(3,5 mm) et de Cu(1 mm) étaient placés devant le cristal. Nous avons constaté que le rapport d'intensité entre les raies γ étudiées et le bruit de fond (photons de freinage et de réactions par protons), toujours élevé à cause de la faible intensité des raies γ, est le plus favorable avec un cristal de grandes dimensions (diamètre et épaisseur : 3,81 cm), dont, en plus, le rendement pour les raies étudiées est voisin de 1.

La figure 1 représente le spectre γ obtenu avec des protons de 4,28 MeV.

La raie de 279 keV s'identifie à celle de même énergie de ^{203}Tl émise après émission β de ^{203}Hg ([3]) et capture *e* de ^{203}Pb ([4]), ([5]), ([6]). Nous pensons que

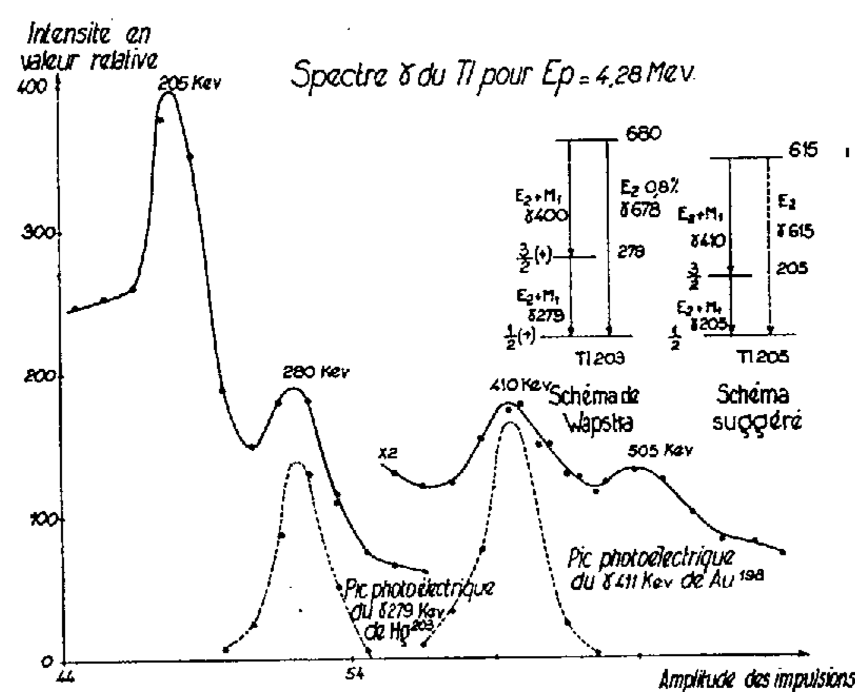


Fig. 1.

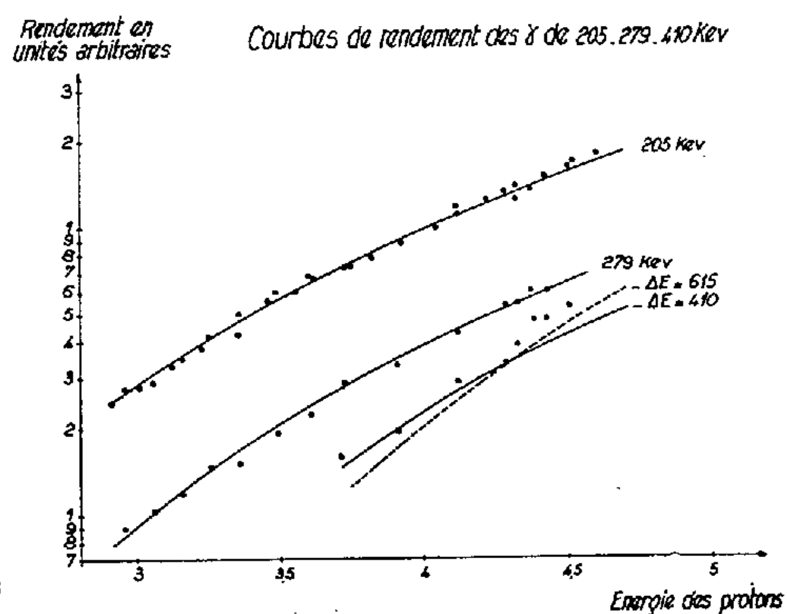


Fig. 2.

les raies de 205 ± 4 et 410 ± 6 keV sont aussi attribuables à l'excitation coulombienne de Tl, ceci d'après leur intensité et la proportion d'impuretés dans la cible analysée spectroscopiquement ([7]).

La figure 2 représente les courbes d'excitation des trois raies γ obtenues entre 3 et 4,6 MeV en déduisant du spectre du thallium le fond déterminé dans

([2]) *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 760.

([3]) N. Marty, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 291.

([4]) Wapstra, *Physica*, 20, 1954, p. 169.

([5]) Varma, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 795.

([6]) Prescott, *Proc. phys. Soc.*, A 67, 1954, p. 254.

([7]) La présence de traces de Hg ne permet pas d'expliquer la raie de 410 keV par excitation de ^{198}Hg.

les mêmes conditions avec du plomb. Les trois courbes ont été normalisées d'après les rapports d'intensité des pics photoélectriques à 4,3 MeV. Les courbes théoriques ont été calculées d'après la formule d'Alder et Winther donnant la section efficace d'excitation quadrupolaire électrique, et d'après le pouvoir d'arrêt des protons dans le plomb. L'accord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques montre que les raies de 205 et 279 keV sont émises après excitation de niveaux de ces énergies ; pour la raie de 410 keV, la précision est insuffisante pour trancher sur la valeur exacte du niveau excité dans les limites de 400 à 700 keV.

Les sections efficaces ont été calculées en comparant les intensités des trois pics photoélectriques obtenus avec la cible de Tl à 4,3 MeV et celle du pic de la raie γ de 279 keV émise par une source de ^{203}Hg d'intensité absolue connue, placée dans la même position que la cible. On obtient ainsi une section efficace pour l'excitation du niveau de 280 keV de ^{203}Tl par des protons de 4 MeV : $\sigma = (1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-28}\,\text{cm}^2$, ceci en admettant un coefficient de conversion interne $\alpha = 0,27$ [6], ce qui conduit à une période de désexcitation $E_2 : T_{E_2} = (7,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-10}\,\text{s}$ et à une période globale de désexcitation (mélange $M_1 + E_2$) :

$$T = \frac{1}{(1+\alpha)^2}\,\frac{E_2}{M_1 + E_2}(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}\,\text{s} = (4,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-10}\,\text{s},$$

d'après les valeurs de [4], ce qui est à peu près compatible avec les valeurs directes $(10 \pm 4) \cdot 10^{-10}\,\text{s}$ [8], $< 4 \cdot 10^{-10}\,\text{s}$ [9], $< 2 \cdot 10^{-9}\,\text{s}$ [10].

De la même façon, on obtient une section efficace d'excitation du niveau de 205 keV, $\sigma = (2,4 \pm 0,6)(1 + \alpha) \cdot 10^{-28}\,\text{cm}^2$ (α est compris entre 1,5 et 0,3 pour une désexcitation $M_1 + E_2$), si l'on attribue ce niveau à ^{205}Tl, ce qui est le plus probable, puisque, s'il appartenait à ^{203}Tl il aurait été observé par radioactivité [11]. L'excitation du niveau de 205 keV de ^{205}Tl serait vraisemblablement $1/2 \rightarrow 3/2$ comme celle du niveau de 280 keV de ^{203}Tl. La période de désexcitation E_2 serait alors $4,4 \cdot 10^{-9}/1 + \alpha\,\text{s}$.

La raie de 410 ± 6 keV a une énergie trop élevée pour être assimilée uniquement à la raie de 400 ± 3 keV émise à partir du niveau de 680 keV de ^{203}Tl [2], [3], [4]. La largeur du pic photoélectrique, anormalement élevée, pourrait laisser supposer qu'elle est complexe : la raie de 400 keV de ^{203}Tl et une raie vers 410 keV attribuable à ^{205}Tl. Par analogie avec le schéma de niveaux de ^{203}Tl, cette raie serait émise à partir d'un niveau de 615 keV environ, ce qui n'est pas incompatible avec la courbe d'excitation. Nous n'aurions pu

---

(8) METZGER, *B. A. P. S.*, **29**, 1954, n° 4, p. 39.

(9) MC GOWAN, *Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 142.

(10) ENGELDER, *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 259.

(11) Ce niveau à 205 keV vient d'ailleurs d'être mis en évidence dans le ^{205}Tl par radioactivité de ^{205}Hg (Jordan, communication privée).

observer les raies γ de 680 et 615 keV à cause du faible rapport d'embranchement de la désexcitation directe [20 % dans ^{203}Tl (4)] et de la diminution avec l'énergie du rendement du cristal.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les transformations thermiques de divers bioxydes de manganèse*. Note (*) de MM. **Jean Brenet** et **Alfred Grund**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a mis en évidence par thermogravimétrie le comportement variable de bioxydes de manganèse suivant leur activité catalytique et dépolarisante, ce comportement pouvant être en relation avec cette activité même.

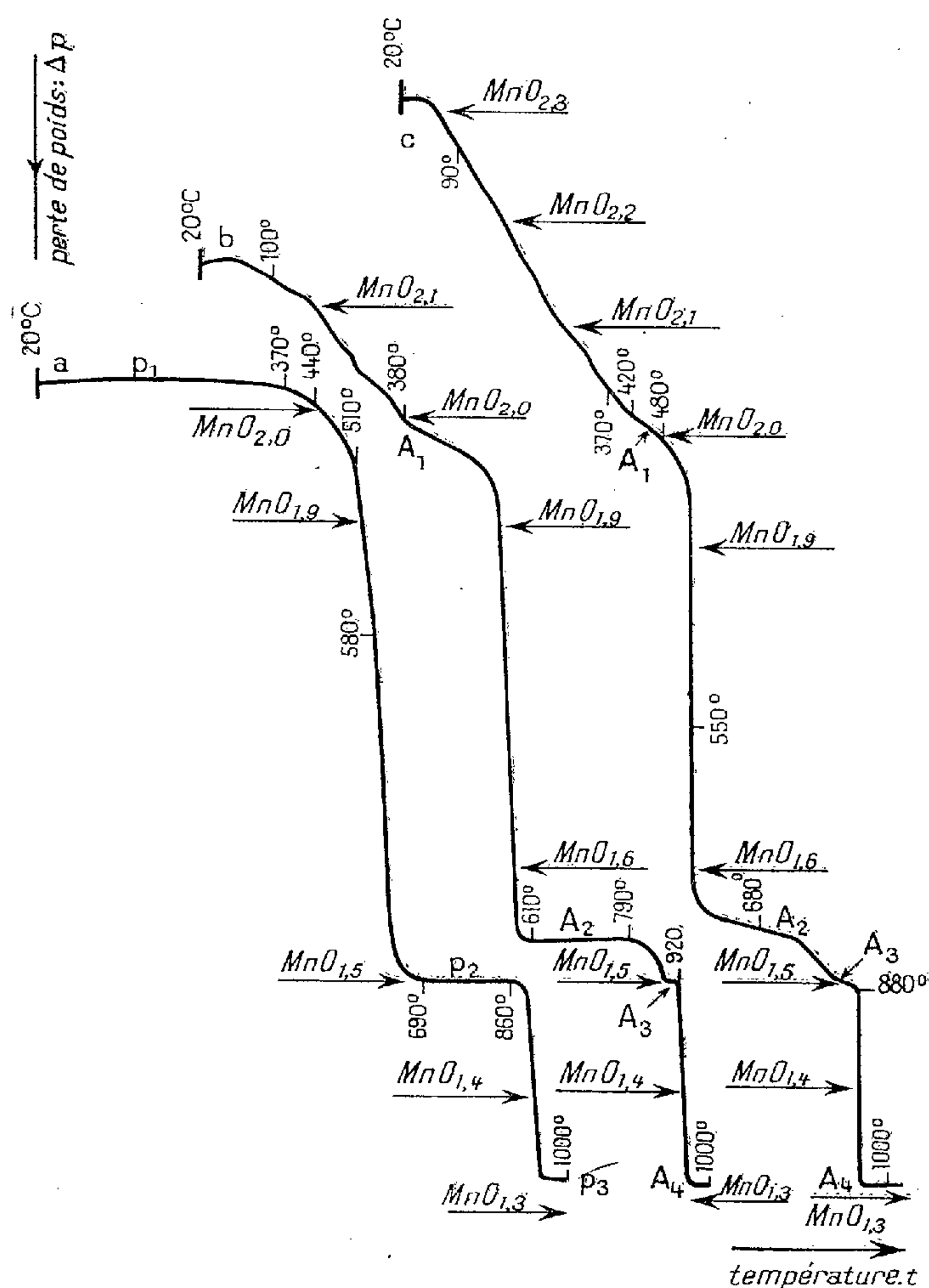
Trois types de bioxydes de manganèse chimiquement purs et d'activités catalytiques et dépolarisantes diverses ont été étudiés par thermogravimétrie à la balance de Chevenard. Le premier P est formé de pyrolusite inactive. Le second γ, issu de P, est activé chimiquement ; il est formé de $MnO_2\gamma$. Le troisième E, préparé par oxydation anodique est aussi formé de $MnO_2\gamma$ et son activité est comparable à celle de γ. Les courbes *a*, *b*, *c*, relatives respectivement à P, γ, et E, donnent la perte de poids en fonction de la température. Pour P il apparaît un palier p_1 se terminant par une partie arrondie traduisant une perte de poids progressive dès 400° environ. A 500° la perte de poids est rapide et aboutit au palier p_2 relatif à $Mn_2O_3\alpha$ stable jusqu'à 870°. Par une nouvelle perte de poids rapide on obtient le palier p_3 correspondant à Mn_3O_4. Pour γ nous avons en premier lieu une perte de poids progressive, pas très régulière avec une amorce de palier A_1 vers 350-400°. Ensuite vers 420° la courbe montre un arrondi suivi d'une discontinuité due à une perte de poids rapide avec apparition du palier A_2 correspondant à la formation d'une variété stable jusqu'à 790° environ. Une perte de poids assez brutale mais faible aboutit au palier A_3 nettement plus court. Pour E l'allure générale de la courbe est la même que pour γ mais le palier A_2 possède une pente différente de zéro, ce qui indique une transformation progressive.

Pour déterminer les formules des composés formés par décomposition thermique, nous avons pris comme base de calcul la variété αMn_2O_3 cubique seule parfaitement définie (1) stœchiométriquement, ce qui n'est pas le cas pour les bioxydes, qu'ils soient chimiquement purs ou d'origine naturelle d'ailleurs. Pour P, le palier p_1 correspond alors à la formule $MnO_{2,02}$ et le palier p_3 à Mn_3O_4. Dans le cas de γ et E, les formules ainsi calculées sont indiquées sur les courbes, mais il est évident que l'équilibre électrostatique entre Mn^{4+}, Mn^{2+} et O^{2-} doit être réalisé par la présence de H^+. La formule MnO^2 apparaît

(*) Séance du 7 mars 1955.

(1) Cole, Wadsley et Walkley, *Trans. Elec. Soc.*, 92, 1947, p. 133.

vers 380° pour γ et vers 480° pour E. Les formules MnO_n avec *n* de l'ordre de 2,20 sont conformes aux vues déjà exprimées sur la présence de OH^- ou de H_2O dans les variétés actives. La perte de poids initiale est due au départ de H_2O mais dès que la formule est proche de MnO_2, vers 440° pour P et



vers 380 ou 480° pour les variétés γ ou E, il y a départ d'oxygène. Ces formules se retrouvent si l'on admet que le défaut à 100 révélé par analyse chimique sur les bioxydes actifs est dû à H_2O. Dans le cas de P, la formule $MnO_{2,02}$ est en accord avec les observations par diffraction électronique ([2]) montrant la présence de traces des variétés MnO_2 α ou γ sur la surface des cristaux de pyrolusite. Les conceptions théoriques du mécanisme de l'activation et de la dépolarisation ou de la catalyse devront alors tenir compte de ces faits. En

([2]) BRENET, FORESTIER et BOISSIER, *Congrès Microscopie électronique*, Paris, 1950, édition *Revue d'Optique*, 1952.

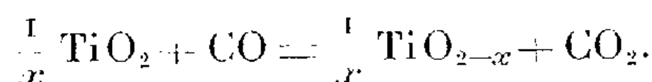
particulier on pourrait envisager, à côté d'une activité d'origine structurale, une activité due à une certaine acidité protonique ou de Lewis suivant la coordination des ions Mn ou des ions en insertion dans le réseau des bioxydes. La vitesse de départ de H_2O qui peut être conditionnée par la vitesse de diffusion à travers le réseau solide, se traduit par la pente de la courbe de perte de poids entre 20 et 400° environ et cette pente pourrait être en relation avec l'activité dépolarisante. Ceci tend à confirmer une hypothèse déjà faite [3] reliant l'activité à la présence de H_2O.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur la dissociation de l'oxyde de titane et sur sa réduction par l'oxyde de carbone.* Note de MM. **Pierre Assayag**, **Maurice Dodé** et **René Faivre**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les divers travaux relatifs aux oxydes de titane se révèlent assez confus. Si certains auteurs admettent, entre les oxydes TiO_2 et Ti_2O_3, l'existence d'oxydes bien définis, tel Ti_3O_5, ils semblent ignorer celle des domaines de miscibilité entre TiO_2 et Ti_2O_3 mis en évidence par Ehrlich [1], par une étude de diffraction de rayons X : une phase unique α, type rutile, de TiO_2 à $TiO_{1,9}$, un domaine à deux phases de $TiO_{1,9}$ à $TiO_{1,8}$, une autre phase unique β, mal définie, de $TiO_{1,8}$ à $TiO_{1,7}$.

La détermination expérimentale des conditions d'équilibre de la réduction de l'oxyde titanique TiO_2 par un réducteur tel que l'oxyde de carbone devait permettre de vérifier l'existence de tels domaines de miscibilité, et éventuellement de préciser leurs limites.

La réaction stœchiométrique de réduction :



$$\frac{1}{x}TiO_2 + CO = \frac{1}{x}TiO_{2-x} + CO_2,$$

où TiO_{2-x} représente la composition globale du produit solide, a été étudiée, par mesure du rapport $R = p_{CO_2}/p_{CO}$ des pressions partielles de CO_2 et de CO en équilibre avec les oxydes de titane, pour des températures comprises entre 840 et 1250°C.

Une pompe à circulation en verre [2] permettait de recycler le mélange gazeux sur le produit solide jusqu'à ce que sa composition soit devenue invariable. Celle-ci était obtenue par mesure de la pression régnant dans une partie de l'appareil, avant et après condensation du CO_2 par l'air liquide. Un étalonnage préalable en présence de CO pur permettait de corriger la pression lue en présence d'air liquide.

(3) Wadsley et Walkley, *Rev. Pure and Applied Chemistry Australian*, 1, n° 4, 1951, p. 203.

(1) *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 362-370.

(2) B. Schoeps, *Bull. Soc. Chim.*, 5, n° 18, 1951, p. 798.

Les expériences ont été conduites en partant de TiO_2 et de CO purs; on faisait varier ensuite à volonté la composition de la phase solide par passage des gaz sur de l'amiante sodée qui retenait le CO_2 formé dans la réduction.

A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les pressions de CO_2 mesurées à l'équilibre, à 901 et à 1009° C, la pression de CO étant de 580 mm de mercure.

$2-x$	1,977	1,959	1,926	1,97	1,95	1,92	1,908
p_{CO_2} (mm Hg)	23,5	1,25	1,25	52,5	4	2	2

Pour toutes les températures comprises entre 840 et 1250° C, on constate que le rapport R diminue lorsque x croît depuis 0 jusqu'à environ 0,06. Le système est donc bivariant dans ce domaine, ce qui prouve qu'il n'existe qu'une seule phase solide. Pour x supérieur à 0,06, le rapport R paraît bien, au contraire, être indépendant de x; la variance est donc diminuée d'une unité, ce qui met en évidence l'apparition d'une deuxième phase solide. On peut ainsi prévoir que de TiO_2 à $TiO_{1,94}$ environ le réseau du TiO_2 se conserve; au-delà, deux phases solides sont en équilibre.

L'analyse aux rayons X du produit de formule globale $TiO_{1,89}$ met effectivement en évidence :

a. une phase rutile orthorhombique, dont le réseau est légèrement déformé, et que nous appellerons phases α, comme Ehrlich. Les paramètres de cette phase sont $a = 4,59$ Å et $c = 2,89$ Å contre 4,57 et 2,95 Å pour le rutile TiO_2;

b. une phase que nous n'avons pas pu identifier, que nous appellerons β, comme Ehrlich, mais qui n'est certainement pas du Ti_2O_3.

Ces résultats confirment donc ceux d'Ehrlich et, en ce qui concerne le TiO_2, ceux de Moore ([3]) qui a montré que les monocristaux synthétiques de rutile ne sont pas forcément des composés stœchiométriques. Il existe donc au moins un oxyde intermédiaire entre TiO_2 et Ti_2O_3, mais cet oxyde n'a pas lui non plus une composition strictement stœchiométrique.

La possibilité d'existence de rutiles non stœchiométriques permet de comprendre la formation de produits d'un bleu plus ou moins foncé lors du chauffage de TiO_2, dans le vide, au-dessus de 1000° C, et qui proviennent bien, comme on l'admettait, d'une légère dissociation du rutile. Nous avons en effet réussi à mettre en évidence l'oxygène dégagé dans cette décomposition et même à déterminer l'ordre de grandeur des tensions d'équilibre :

t° C.	$2-x$.	p (mm).	t° C.	$2-x$.	p (mm).
1045	1,998	2,4	1230	1,996	6,34
	1,993	< 0,1		1,992	0,71
1133	1,997	4,21	1258	1,995	8,18
	1,993	< 0,1		1,992	1,15
1161	1,996	4,52		1,989	< 0,1
	1,993	0,24			

([3]) *Mining Transactions*, **184**, 1949, p. 194-199.

Tous ces produits, examinés aux rayons X, se sont montrés avoir conservé la structure du rutile. On constate, de plus, que si l'on part de la forme allotropique du TiO_2 appelée anatase, toute décomposition, si faible soit-elle, fournit toujours un produit de structure rutile. La transformation de l'anatase en rutile accompagne donc toute perte d'oxygène de la forme stœchiométrique TiO_2.

L'existence d'une telle dissociation serait difficilement explicable si la structure rutile ne pouvait être que strictement stœchiométrique, et s'il n'existait pas d'oxydes intermédiaires. En effet, les grandeurs thermodynamiques standard (4) fournissent $1,9.10^{-10}$ mm de Hg contre 2,4 mesurés pour la pression de dissociation du TiO_2 en Ti_2O_3 à 1045°C, si bien que pour interpréter le phénomène comme du à une miscibilité de ces deux oxydes, il faudrait admettre que l'activité du Ti_2O_3 ait la valeur extrêmement faible de $2,6.10^{-10}$, soit un coefficient d'activité de l'ordre de 10^{-7}, ce qui est exceptionnellement bas.

Mais du fait de l'existence d'un oxyde intermédiaire, et peut-être même de plusieurs, la différence d'enthalpie entre TiO_2 et Ti_2O_3 ne représente nullement la chaleur mise en jeu dans la réaction de dissociation du TiO_2. Il est vraisemblable que celle-ci est nettement plus faible que la valeur moyenne que l'on calcule à partir des grandeurs standard des tables; de plus, il n'est nullement impossible que la chaleur de fixation de l'oxygène sur la phase rutile non stœchiométrique elle-même ne soit d'autant plus faible que la composition est plus voisine de TiO_2. Ces différentes actions conjuguées font que l'oxyde titanique subit un début de dissociation dès 1000°C.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la température de fusion des composés des chaînes normales*. Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans une Note précédente, nous avons montré que la relation

$$F = \frac{\rho_0 - \rho_F}{\left(\frac{d\rho}{dT}\right)_F} \tag{1}$$

permettait de calculer la température de fusion des paraffines.

Dans cette relation, ρ_0 représente la densité du carbure solide au zéro absolu, ρ_F sa densité à l'état liquide, à la température de fusion; $(d\rho/dT)_F$ la variation de la densité du composé liquide en fonction de T au point de fusion.

(4) National Bureau of Standards.

(*) Séance du 7 mars 1955.

Cette relation semble s'appliquer à un grand nombre de séries homologues normales (monoacides, monoalcools, nitriles, etc.) quand le nombre d'atomes de carbone est suffisamment élevé ($n > 12$), c'est-à-dire, d'une part, comme nous l'avons déjà dit, quand la longueur de la chaîne est nettement supérieure aux dimensions transversales de la molécule; d'autre part, quand le point de fusion est assez éloigné du point d'ébullition pour que la variation de ρ en fonction de T devienne pratiquement linéaire au voisinage de la température de fusion.

Ainsi que pour les carbures saturés ([1]) ρ_0 et ρ_F sont généralement donnés par des relations simples. Pour calculer F à partir de la relation (1) à moins d'un demi-degré près, il est nécessaire de connaître ρ_0, ρ_F et $(d\rho/dT)_F$ à moins de 1/1000e près. Or, au zéro absolu et au point de fusion, les règles d'additivité relatives aux volumes s'appliquent d'une manière très précise aux chaînes normales suffisamment longues, si l'on considère, non comme l'a fait Biltz, les volumes d'encombrement des atomes mais ceux des groupements caractéristiques. Il est bien évident, en effet, que dans une longue chaîne paraffinique linéaire, l'addition d'un groupement CH_2 ne modifie pas sensiblement la topographie électronique de la molécule.

A partir de quelques valeurs expérimentale de ρ_F, $(d\rho/dT)_F$ et F on calcule facilement ρ_0. On trouve alors, qu'au zéro absolu, le volume molaire des monoacides normaux est donné par la relation

$$V_0 = \frac{M}{\rho_0} = 13{,}725\,(n-1) + 30{,}9. \tag{2}$$

L'expérience a conduit Biltz à donner au groupement CH_2 un volume de 13.69 cm^3 et à l'ensemble des groupements terminaux H et COOH un volume de 30,5 cm^3.

Pour les alcools on trouve $V_0 = 13{,}725\,n + 14$.

Le calcul des densités de ces composés liquides au point de fusion est également simple il s'agit de chaînes à nombre pair d'atomes de carbone et les relations

$$V_F = 17{,}87\,(n-1) + 32{,}65 \tag{3}$$

pour les monoacides et

$$V_F = 17{,}87\,n + 11 \tag{4}$$

pour les monoalcools normaux, conduisent à des résultats qui diffèrent de moins de 1/1000e des données expérimentales.

Enfin pour des composés normaux différents $H-(CH_2)-X$ à même nombre d'atomes de carbone, $(d\rho/dT)_F$ qui est de la forme $a + b/n$ (3) prend des valeurs très voisines dès que n est supérieur à 10.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 970.

La constante a qui représente la variation de ρ en fonction de T, au point de fusion, quand n croit indéfiniment a, bien entendu, la même valeur (582.10^{-6}) dans toutes les séries; $b = 16.10^{-4}$ pour les monoalcools et les paraffines, 165.10^{-5} pour les monoacides.

Sans insister davantage, signalons que ce résultat est facile à prévoir si l'on pose $(d\rho/dT)_F = -(M/V_F^2)(dV/dT)_F$ et si l'on écrit que l'augmentation du volume de la molécule est la somme des accroissements des deux groupes terminaux de la chaîne et des n groupements CH_2 intermédiaires.

En appliquant les relations (2), (3) et (4) aux acides gras normaux en C_{20}, C_{22}, C_{24} et C_{26}, par exemple, on retrouve à 100° C les valeurs expérimentales des densités.

	C_{20}.	C_{22}.	C_{24}.	C_{26}.
$\rho_{100\,obs}$	0,8240	0,8221	0,8207	0,8198
$\rho_{100\,calc}$	0,8240	0,8220	0,8210	0,8197

L'application de la relation (1) et des relations suivantes donne pour les carbures saturés, monoalcools et monoacides normaux d'ordre pair, des valeurs des températures de fusion en bon accord avec l'expérience.

Paraffines.			Alcools.			Acides.		
n.	F_{obs}.	F_{calc}.	n.	F_{obs}.	F_{calc}.	n.	F_{obs}.	F_{calc}.
15	283	283	16	323	324	12	316-18	317
20	310,2	310,5	20	339	339	14	327-28	327,4
28	335	335	22	344	344	16	335-36,2	336,1
30	339	339	26	353	353	18	343	343
33	344-45	345	30	359,7	359,9	20	349	349
35	348	348	50	388	387,8	24	357,8	357,7
40	351-55	355				30	367	367
						56	383	384

Enfin pour $n = \infty$ la température de fusion limite, commune à toutes ces séries, est :

$$\frac{\rho_0 - \rho_F}{\left(\dfrac{d\rho}{dT}\right)_F} = \frac{14,026}{0,000582}\left[\frac{1}{13,725} - \frac{1}{17,87}\right] = 408^\circ\,\mathrm{K} \quad (135^\circ\,\mathrm{C}).$$

Cette température est supérieure de 20° environ à la température de convergence généralement admise.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Texture et propriétés adsorbantes des alumines pour chromatographie.* Note (*) de MM. **Gabriel Boutillon** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans leur emploi en chromatographie, les propriétés adsorbantes de solides, tels que les alumines actives, sont fortement modifiées par l'adsorption préa-

(*) Séance du 28 février 1955.

lable de vapeur d'eau. Ainsi, le degré Brockmann-Schodder [1] de l'alumine augmente avec la quantité d'eau adsorbée antérieurement [2]. Les expériences résumées dans la présente Note ont eu pour but de préciser les relations existant entre le degré Brockmann-Schodder et l'interface que le système « alumine-eau adsorbée » présente aux solutés adsorbables en chromatographie, contenus dans une phase organique.

L'alumine utilisée est, comme la plupart des alumines pour chromatographie, un solide presque anhydre Al_2O_3— 0,15H_2O obtenu par déshydratation thermique de l'hydrargillite selon un protocole bien défini : chauffage à l'air libre, en montée linéaire de température pendant 30 h jusqu'à 500°, maintenu 20 h à cette température. La surface spécifique mesurée par adsorption d'azote à —195° est de 122 m²/g. Son isotherme d'adsorption est du type II de la classification de Brunauer [3] avec hystérésis complète. Elle a donc une texture poreuse assez développée, et les pores sont de dimensions variables. A partir de cette alumine (échantillon n° 1), les échantillons n°s 2 à 9 ont été préparés par adsorption, jusqu'à l'équilibre, de vapeur d'eau pure, sous différentes pressions relatives p/p_0, à 25°C. Immédiatement après adsorption d'eau, la surface spécifique S_p du complexe « alumine-eau adsorbée », brutalement refroidi à —195°, a été mesurée à l'azote, puis le degré Brockmann-Schodder (°B) a été déterminé suivant la méthode de ces auteurs [1]. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Échantillon n°	$\frac{p}{p_0}$.	Grammes H_2O par gramme de produit initial.	S_p (m²/g).	°B.
1	0	0	122	1,2
2	0,021	0,0190	105	1,9
3	0,088	0,0289	96	2,5
4	0,223	0,0410	91	2,8
5	0,292	0,0465	87	3
6	0,441	0,0604	79	3,5
7	0,569	0,0723	61	4
8	0,710	0,1100	36	4,5
9	0,767	0,1575	23	5

La surface spécifique des échantillons diminue très fortement dès que la quantité d'eau adsorbée est suffisante pour que débute le remplissage des pores les plus étroits (échantillons n°s 5 à 8), alors qu'elle n'est réduite que d'un peu plus de 20 % quand l'adsorption commençante se limite à la formation d'un film monomoléculaire (échantillons n°s 2 à 4). Par contre, le degré Brockmann-Schodder augmente rapidement lorsque ce film monomoléculaire substitue progressivement, à la surface d'alumine, une interface eau adsorbée-solution organique. Cela souligne l'hétérogénéité des propriétés que, comme tout solide actif, l'alumine manifeste lors de l'adsorption unimoléculaire.

Une fois achevé le recouvrement unimoléculaire ($p/p_0 = 0,21$), les solutés

(1) *Berichte*, 74, 1941, p. 73.

(2) DUPONT, DULOU et VILKAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 15, 1948, p. 785.

(3) BRUNAUER, DEWING et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1940, p. 1692.

se fixent à l'interface eau-solution. C'est la variation de surface spécifique du complexe « alumine-eau adsorbée », qui entraîne une variation des propriétés adsorbantes se traduisant par l'augmentation régulière du degré Brockmann-Schodder.

En résumé, à partir d'une alumine courante pour chromatographie, il est aisé d'obtenir toute la gamme des degrés Brockmann-Schodder (1 à 5). Mais seules les alumines ayant adsorbé nettement moins d'eau qu'il n'en faut pour recouvrir toute la surface d'alumine d'une couche unimoléculaire, ont un degré Brockmann-Schodder nettement inférieur à 3. Il convient donc de les préparer et de les conserver en atmosphère anhydre ou très pauvre en vapeur d'eau. Pour les degrés plus élevés, c'est la texture poreuse qui est en cause. Des pores trop étroits, ou de dimension caractéristique trop uniforme ne permettent pas de faire varier aisément le degré Brockmann-Schodder jusqu'à la valeur désirée.

Il n'a jamais été possible de déceler un partage du soluté entre l'eau adsorbée et la solution organique, ce qu'explique aisément la très faible affinité pour l'eau des solutés expérimentés. Un abaissement de température, même en dessous de 0°C (à —20° par exemple), n'a d'autre effet que d'élever régulièrement le taux d'adsorption chromatographique de ces solutés.

CATALYSE. — *Cétolisations par catalyse ménagée à l'aide d'échangeurs d'anions.* Note de MM. **Robert Pallaud** et **Géza Victor Austerweil**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est connu que les polyélectrolytes insolubles employés comme échangeurs d'anions catalysent des réactions d'aldolisation et de cétolisation et que le siège de la réaction se trouve à l'interface solide-liquide ([1]) où règne une certaine pression qui facilite le déplacement de l'équilibre de la réaction vers le sens de la formation des produits de densité supérieure; cette réaction, très générale, est influencée par la polarité de l'échangeur, par la température de la réaction, par sa durée et par la concentration des dérivés réagissants, présents seuls ou dissous dans des solvants inertes.

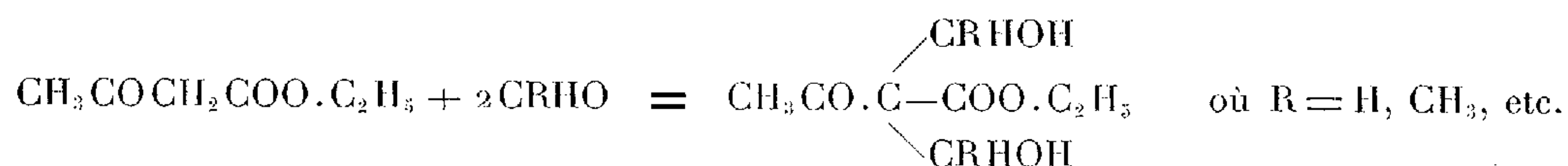
Ainsi, quand dans un ballon muni d'un Soxhlet qui contient une cartouche chargée d'un échangeur d'anions à groupes polaires d'ammonium quaternaire, on chauffe au bain-marie de l'acétone au reflux, on obtient au bout de quelques heures du diacétone-alcool dans le ballon avec un très bon rendement. Si l'on emploie un échangeur moins basique, l'acétone reste inchangée. De même, un mélange de paraldéhyde et de formol chauffé à 50° C en présence d'un échangeur d'anions quaternaires, donne du pentaérythrol; le même mélange en présence d'échangeurs d'anions à faible basicité, ne donne que de l'aldéhyde glycolique,

---

([1]) Austerweil, *Industrie de la parfumerie*, 1949, p. 145.

le paraldéhyde restant inchangé. Il est nécessaire de surveiller soigneusement les températures de réaction, la plupart des échangeurs d'ions ayant tendance à se décomposer à des températures peu élevées, en perdant partiellement ou totalement leurs groupes polaires; à ce moment l'effet catalytique attribué à l'échangeur, est obtenu par ses produits de décomposition. On peut se rendre compte de cette forme de la réaction après séparation du liquide au contact de l'échangeur utilisé; l'effet catalytique lors de son réemploi aura disparu; ceci aussi bien pour les échangeurs de cations que pour les échangeurs d'anions. Des travaux récents ont montré que certains auteurs ont oublié les vérifications nécessaires à ce sujet ([2]).

Les cétolisations et aldolisations peuvent être conduites d'une façon très ménagée et avec récupération complète de l'échangeur employé; on peut avantageusement se servir de leur action catalysante lorsque l'isolement du produit de la réaction est trop délicat pour être obtenu par distillation, même dans un vide poussé. C'est le cas de la réaction décrite par Gault et ses élèves ([3]) entre l'ester acétylacétique et les aldéhydes selon la formule



$$CH_3COCH_2COO.C_2H_5 + 2CRHO = CH_3CO.C(CRHOH)_2-COO.C_2H_5 \quad \text{où } R = H, CH_3, \text{etc.}$$

On met en contact 1 équiv-g d'ester acétylacétique et 2 équiv-g de formol ou de paraldéhyde et 5 % de leur poids d'un échangeur d'anions à groupements d'amines quaternaires; on observe un échauffement; après quelques heures à la température ambiante, on filtre le liquide pour séparer l'échangeur. On en précipite, à l'aide de ligroïne, un liquide blanc et clair qui est le diméthylolacétylacétate d'éthyle ci-dessus, obtenu avec un rendement de 65 % de la théorie; il a des caractéristiques voisines du produit obtenu par Gault et ses élèves (D_0^4 1,1862; n_D^{16} 1,456) soit, pour le produit de la catalyse : D_0^4 1,179; n_D^{16} 1,4883.

Un produit analogue est obtenu par la condensation de l'acétylacétate d'étyle et de la paraldéhyde. On peut le comparer de la même façon avec le produit obtenu par la voie décrite par Gault et ses élèves; c'est le monoéthylolacétylacétate d'éthyle dont les caractéristiques sont, d'après Gault : D_{17} 1,0776; n_D^{14} 1,4413, pyrazolone F 273-274° pour le produit préparé par catalyse; D_{17} 1,072; n_D^{16} 1,4418; pyrazolone, F 271-272°.

Il est impossible de distiller le produit obtenu, qui se déshydrate pour former des dérivés éthyléniques bien au-dessous de son point d'ébullition dans le vide, et même lors d'un contact prolongé avec l'échangeur.

([2]) Austerweil et Pallaud, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 21, 1954, p. 1164 et suiv.

([3]) Gault et Wendling, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 369; Gault et Burkhard, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1938, p. 385.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Détermination de la susceptibilité magnétique atomique de l'azote dans les amines et les nitriles.* Note de MM. **Henri François** et **Jean Hoarau**, présentée par M. Paul Pascal.

Les susceptibilités magnétiques de quelques amines primaires, secondaires et tertiaires et de quelques nitriles aliphatiques ont été mesurées. Les résultats permettent de déterminer la valeur de la susceptibilité atomique de l'azote dans ces composés.

Dans le cadre d'une étude générale sur les exaltations diamagnétiques des composés azotés à caractère aromatique (pyrrole, indole, pyridine, quinoléine, etc.), nous avons cherché à préciser la valeur de la susceptibilité atomique de l'azote dans la systématique de Pascal révisée ([1]), ([2]). Or, depuis les travaux de P. Pascal ([3]), les mesures de susceptibilité sur les composés azotés aliphatiques sont pratiquement inexistantes.

Les susceptibilités spécifiques ont été déterminées à l'aide d'une balance de Gouy-Pascal ([4]) légèrement modifiée, sur des volumes de substance de l'ordre de 5 cm³. Le corps de référence est l'eau, dont la susceptibilité a été prise égale à $-0,720.10^{-6}$; l'erreur est de l'ordre 0,2 %. La pureté des produits a été vérifiée grâce à l'étude des densités et des indices de réfraction et, pour les liquides très volatils, on a tenu compte de la correction due à la tension de vapeur ([3]).

La systématique révisée permet de calculer, pour chaque composé, la valeur de la susceptibilité moléculaire en faisant abstraction de l'atome d'azote dans les amines ou du groupe d'atomes $C \equiv N$ dans les nitriles. La différence entre ces valeurs et la susceptibilité moléculaire mesurée conduit à la susceptibilité de l'azote ou du groupe d'atomes $C \equiv N$.

On observe qu'il est nécessaire d'adopter deux valeurs différentes pour la susceptibilité atomique de l'azote, suivant que l'on a affaire à une amine primaire ou à une amine secondaire ou tertiaire : $-6,4.10^{-6}$ dans le premier cas et $-4,55.10^{-6}$ dans le second.

La valeur moyenne du groupe d'atomes $C \equiv N$ est égale à $-13,5.10^{-6}$; elle est peu différente de la somme des susceptibilités des atomes de carbone et d'azote (dans les amines primaires par exemple), ce qui confirme les travaux de Pascal, montrant que la triple liaison $C \equiv N$, de même que la triple liaison acétylénique, n'apporte qu'un très faible incrément dans la systématique magnétochimique.

(1) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1078.

(2) A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau, *Cahiers de Physique*, **43**, 1953, p. 54.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, **19**, 1910, p. 5; **25**, 1912, p. 289; **29**, 1913, p. 218.

(4) A. Pacault, *Ann. Chim*, **1**, 1946, p. 527.

Le tableau suivant rassemble, pour chaque composé, la susceptibilité moléculaire mesurée χ_M, la susceptibilité calculée en utilisant les valeurs précédentes χ_{calc} et, dans la dernière colonne, les valeurs déterminées antérieurement par d'autres auteurs.

Composés.	χ_M.	χ_{calc}.	
n-butylamine	58,9	58,85	–
Isobutylamine	59,8	59,7	61,6 ([3])
n-amylamine	69,4	70,25	–
Isoamylamine	71,6	71,1	73,9 ([3])
n-heptylamine	93,1	93,05	–
Di-éthylamine	56,8	57,75	61,0 ([3])
Di-*n*-butylamine	103,7	103,45	–
Di-isobutylamine	105,7	105,15	109,7 ([3])
Di-sec-butylamine	105,9	105,15	–
Di-*n*-hexylamine	148,9	149,05	–
Di-*n*-heptylamine	171,5	171,85	–
Tri-éthylamine	81,4	81,5	–
Tri-*n*-hexylamine	221,7	218,3	–
Tri-*n*-heptylamine	251,3	252,5	–
Acétonitrile	27,6	27,75	28,0 ([5])
Propionitrile	38,8	39,15	38,5 ([5])
Butyronitrile	50,4	50,55	49,4 ([5]) 49,3 ([3])
Cyanure d'isoamyle	73,4	72,8	–

Les susceptibilités de ce tableau sont données au facteur -10^{-6} près.

D'une façon générale, l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne dépasse pas 0,5 %.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Application de la méthode des abaques à l'étude des propriétés cancérogènes du* 3-4, 9-10 *dibenzopyrène*. Note (*) de Mme **Huguette Chalvet** et M. **Odilon Chalvet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente O. Chalvet ([1]) donne l'exposé d'une méthode d'abaques permettant d'obtenir pratiquement sans calculs et avec une approximation suffisante les indices de liaison et de valence libre des hydrocarbures aromatiques; en outre il a été montré dans le cas des hydrocarbures alternants pairs que ces indices sont étroitement liés à un certain nombre de grandeurs de nature énergétique.

1. La contribution $\Delta E_{0\pi}$ des électrons π à la barrière de potentiel ([2]) ([a])

([5]) G. Sauret et R. Lalande, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2066.

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 871.

([2]) Certains auteurs appellent ces grandeurs : ([a]) énergie de polarisation des carbones (E. P. C.); ([b]) énergie d'orthopolarisation (E. O. P.); ([c]) énergie de para polarisation (E. P. P.).

d'une réaction de substitution est une fonction décroissante et monotone de l'indice de valence libre sur lequel s'effectue la substitution (3).

2. La contribution $\delta E_{0\pi}$ des électrons π à la barrière de potentiel (2) (6) d'une réaction d'addition en un temps sur une double liaison est une fonction décroissante et monotone d'une grandeur S, somme de l'indice de liaison et des indices de valence libre des atomes de carbone limitant la liaison considérée (4).

3. Si l'addition a lieu sur des sommets para-(1-4 du naphtalène) la relation (2)(c) entre $\delta E_{0\pi}$ et S subsiste à condition de substituer à l'indice de liaison la valeur unique 0,55 (5).

Parmi les études que permet cette méthode nous voudrions insister sur la relation entre le pouvoir cancérogène et la structure des hydrocarbures aromatiques.

A. Pullman (6) a proposé de relier le pouvoir cancérogène des hydrocarbures à deux « indices complexes » caractérisant deux zones particulières de la molécule : les régions K et L. D'après A. Pullman la région K constitue un centre pour les additions moléculaires se faisant en deux temps et cette réaction est d'autant plus facile que l'indice complexe $E.O.P. + E.P.C._{min}$ est petit; dans son article l'auteur détermine la valeur maximum que peut prendre cet indice pour que le phénomène de cancérisation apparaisse.

Le calcul exact d'un tel indice par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques est long et laborieux, mais en tenant compte des relations que nous avons rappelées on peut montrer que cet indice est inversement proportionnel à la quantité $S + 3IVL_{max}$ (7). Le facteur 3 tient compte du rapport des pentes des courbes représentatives des relations 1 et 2 signalées au premier paragraphe. On peut donc énoncer la règle suivante : pour qu'un hydrocarbure sans région L (8) soit cancérogène il faut que la quantité $S + 3IVL_{max}$, relative à la région K soit supérieure à 3,050 (9).

Si nous appliquons cette méthode au cas du 3.4, 9.10-dibenzopyrène, hydrocarbure dépourvu de région L nous trouvons la valeur 3,081.

---

(3) R. Daudel, C. Sandorfy, C. Vroelant, P. Yvan et O. Chalvet, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. 66.

(4) O. Chalvet et R. Daudel, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1306.

(5) O. Chalvet, R. Daudel, R. Gouarné et M. Roux, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2231.

(6) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 595.

(7) IVL_{max} note l'indice de valence libre de l'atome qui dans la région considérée possède le plus de valence libre.

(8) On pourait de même manière déterminer la valeur maxima que peut prendre la quantité $S' + k IVL_{max}$ caractérisant la région L.

(9) Cette valeur limite caractérise le 1.2, 7.8-dibenzanthracène, corps de référence cité par A. Pullman.

Ce corps devrait donc être cancérogène. Pourtant en 1944 H. Lettre [10] posait comme condition nécessaire à l'apparition du pouvoir cancérogène une absence de symétrie de la molécule par rapport à un axe coupant perpendiculairement la liaison mésophénanthrénique.

Comme nous n'avons trouvé dans les exemples cités par A. Pullman aucun cas de ce type, ces remarques nous ont paru suffisantes pour justifier la préparation de ce corps en vue d'essais chimiques et biologiques qui seront entrepris incessamment.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage des chlorures dans l'eau de mer par une méthode de potentiométrie simplifiée.* Note (*) de M[lle] **Jacqueline Denamur**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude comparative de la méthode de Mohr-Knudsen et de la méthode de potentiométrie simplifiée de P. Deschamps montre qu'une précision identique est obtenue si, dans la méthode potentiométrique, on ajoute à la prise d'essai un mélange d'eau et d'acétone en proportion convenable.

De nombreux auteurs ont cherché à remplacer, par des procédés électrométriques [1], la méthode de Mohr-Knudsen [1] universellement adoptée pour le dosage précis des chlorures dans l'eau de mer.

Notre but est ici de comparer les résultats de la méthode de Mohr-Knudsen et de la méthode potentiométrique simplifiée proposée par P. Deschamps [2]. Nous nous sommes aussi efforcés de déterminer les meilleures conditions pour un titrage précis.

I. Méthode employée. — Une pipette et une burette Knudsen nous ont permis de faire les prises d'essai et les lectures avec une grande précision. Les électrodes employées sont celles recommandées par P. Deschamps [2]. On suit la variation d'intensité se produisant au cours du titrage, avec un galvanomètre à plusieurs sensibilités. Les échantillons utilisés proviennent des eaux atlantiques préalablement dosées par la méthode de Mohr-Knudsen. Chaque essai a été fait à la fois sur l'échantillon et sur l'eau normale de Copenhague.

II. Conditions dans lesquelles doit s'effectuer le titrage. — Il nous paraît utile d'insister sur les points suivants :

---

(10) *Z. Physio. Chem.*, **280**, 1944, p. 28.

(*) Séance du 7 mars 1955.

(1) M. Ménaché, *Détermination indirecte de la densité de l'eau de mer, dosage de la chlorinité par la méthode de Mohr-Knudsen* (bibliographie). Circ. C. R. E. O., janvier 1952, R. T. B. n° 7.

(2) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 100.

1° Nécessité d'un écoulement extrêmement lent au moment du virage.

2° L'agitation mécanique de la solution à doser doit être forte et régulière.

3° L'électrode d'argent doit tremper librement dans la solution, et l'électrode amalgamée doit être régénérée, de temps en temps, par exemple, par dépôt électrolytique de mercure à partir d'une solution de nitrate mercureux.

4° *Choix du virage :* avec un écoulement très lent, on observe facilement la goutte qui donne la première diminution d'intensité. Cette diminution étant souvent très faible, on ajoute encore une goutte de réactif : si le virage a bien eu lieu, l'intensité continue à décroître. Il suffit alors de retrancher de la lecture faite la valeur correspondant à cette goutte supplémentaire (dans le cas présent : une demi-division).

5° *Choix de la quantité d'acétone à ajouter :* l'influence heureuse du mélange eau-acétone a été montrée par P. Deschamps ([3]).

a. En faisant varier progressivement la quantité d'acétone, tout en gardant constant le volume total de la solution (120 cm^3), on remarque que le virage devient net et précis dès qu'il y a présence d'au moins 50 % d'acétone. Une nouvelle expérience faite sur un volume total de 60 cm^3 vient confirmer ce résultat et prouver que le rapport acétone/volume total est plus important que la quantité totale d'acétone. Nous avons alors fait varier ce rapport et nous avons constaté que 50 % était la valeur optimale.

b. Laissant constant et égal à 50 % le rapport acétone/volume total, nous avons cherché à diminuer le volume total de la solution. Un essai fait sur un volume total de 50 cm^3 prouve que, malgré la proportion favorable acétone/volume total = 50 %, le résultat s'écarte du résultat réel. Remarquons que la variable est alors le rapport acétone/eau.

c. Influence de la dilution de l'acétone. — La dilution de l'acétone joue un grand rôle. Des résultats corrects ne peuvent être obtenus que pour une dilution déterminée : acétone/eau = 2.

d. Conclusions. — Nous avons choisi les conditions définitives suivantes :
15 cm^3 d'eau de mer + 30 cm^3 d'acétone + 15 cm^3 d'eau distillée;
acétone/volume total = 50 %, acétone/eau = 2.

III. Comparaison des deux méthodes. — 20 échantillons ont été dosés deux fois par la méthode de Knudsen et deux fois par la méthode potentiométrique. La lecture de la burette a été faite au quart de division.

Précision des mesures ([4]), ([5]). — Les conditions de dosage étant identiques,

---

([3]) P. Deschamps, *Chim. Anal.*, 33, 1951, II, p. 304.
([4]) Knudsen, *Cons. Perm. Inter. Explor. Mer*, Publ. de Circ. n° 87, 1925.
([5]) M. Ménaché, *Bull. Inst. Océan.*, n° 980, 1951.

la différence de précision apportée par les deux méthodes ne peut provenir que du mode d'appréciation du virage. La discussion qui suit ne portera donc que sur ce point.

1° *Avec la méthode de Mohr-Knudsen* : l'appréciation de la couleur étant très délicate, et compte tenu des écarts notés pour chaque échantillon, l'erreur maximale, pour un dosage courant est : une demi-division. La burette Knudsen étant graduée directement en chlorinité, nous avons donc : $\Delta(Cl) = 0{,}005\ ^0/_{00}$. En nous reportant alors aux tables hydrographiques de Knudsen, l'erreur sur la salinité est $\Delta(S) = 0{,}01\ ^0/_{00}$.

2° *Avec la méthode potentiométrique* : l'erreur provient uniquement du fait que la goutte devant tomber d'elle-même, on ne peut, à volonté, diminuer son volume; l'erreur maximale est donc une goutte, soit, dans le cas présent : $\Delta(Cl) = 0{,}005\ ^0/_{00}$ et $\Delta(S) = 0{,}01\ ^0/_{00}$. La précision obtenue est donc comparable à la précédente.

Conclusion. — Malgré l'inconvénient d'un goutte-à-goutte lent au moment du virage, ce qui augmente la durée du dosage, la méthode proposée par P. Deschamps ne nécessitant pas l'écrasement du précipité formé, présente l'avantage d'éliminer tout risque d'erreur dû à l'évolution du précipité. A cet avantage déjà considérable, s'ajoute celui de la simplicité. Un dosage se borne, en effet, à l'observation d'un spot de galvanomètre et, par conséquent, l'erreur d'observation dans l'appréciation délicate de la couleur se trouve supprimée.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de zircone pure par fusion alcaline du zircon au four solaire.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

La zircone, ZrO_2, est en général extraite du zircon, SiO_4Zr.

On sait que ce minéral est attaquable par les alcalis fondus, oxydes, bioxydes, hydroxydes, carbonates, avec formation de silicates, zirconates ou silicozirconates alcalins susceptibles d'être, ensuite, traités par voie humide pour isoler la zircone ([1]), ([2]). L'attaque peut être complète si la température de traitement est suffisamment élevée; mais alors se pose, particulièrement, le problème du creuset résistant aux produits alcalins fondus.

Dans les opérations usuelles, l'action de la soude fondue a lieu en creuset de fer à une température insuffisante pour réaliser l'attaque totale du zircon. Le traitement à la soude, suivi d'un lessivage à l'eau pour éliminer,

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) T. Hiortdahl, *Comptes rendus*, 61, 1865, p. 175 et 213.

([2]) J. d'Ans et J. Loffler, *Z. Anorg. Chem.*, 191, 1930, p. 1.

en grande partie, le silicate de sodium, doit être accompagné d'un traitement acide, qui dissout la zircone et la sépare du zircon inattaqué. La zircone est ensuite séparée, par précipitation, des impuretés (titane et fer) qui proviennent du minerai et du creuset.

Les techniques de chauffage au four solaire, mises au point au Laboratoire de Montlouis ([3]), ([4]) permettent de réaliser des fusions alcalines sans contamination du produit traité. On peut, en outre, travailler à une température suffisante pour fondre l'ensemble des matières mises en œuvre, *ce qui permet d'obtenir des réactions très rapides et sensiblement totales, avec des rendements énergétiques élevés.* Les essais dont il va être question ont été effectués au moyen de fours centrifuges ([4]), la masse traitée étant fondue dans la partie centrale du four, cependant qu'une couche de produit inaltéré, au voisinage de la paroi, sert à la fois de calorifuge et de creuset au produit fondu (autocreusets).

Le zircon, d'origine australienne, utilisé dans ces essais contient comme impuretés principales de petites quantités d'oxyde de titane (0,2 % environ), d'oxyde de fer (0,05 %) et d'alumine (0,1 %).

Il est broyé en poudre fine et mélangé avec une quantité de carbonate de sodium un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour former le silicate et le zirconate de sodium; on utilise pour une partie de zircon, 1,5 à 2 parties de carbonate de sodium. La température de traitement étant de l'ordre de 1400° C, le carbonate de sodium subit une forte dissociation et agit sous forme d'oxyde de sodium ([5]).

Après fusion, la masse est reprise par l'eau chaude, en agitant pour éviter la prise en masse du produit traité; l'eau est renouvelée par décantation plusieurs fois. Le silicate de sodium est dissous et il se forme de la zircone à partir du zirconate de sodium. On note à ce sujet un phénomène de *pseudomorphose*, les cristaux de zirconate restant à première vue inaltérés, mais l'oxyde de sodium a disparu faisant place à un volume d'eau sensiblement égal au sien (17 à 18 % d'eau), soit environ 1,5 molécule d'eau par molécule de zircone.

La zircone ainsi obtenue est amorphe aux rayons X; elle contient, en dehors d'importantes quantités d'eau, un peu de silice (de l'ordre de 1 %) à l'état de silicate de sodium, et une grande partie des oxydes de titane et de fer initialement présents dans le zircon et le carbonate de sodium. Après calcination, on a un produit titrant plus de 98% de ZrO_2. Après

([3]) F. TROMBE et M. FOËX, *Colloque sur la Chimie des hautes températures*, p. 61, Éditions du C. N. R. S., Paris, 1954.

([4]) F. TROMBE et M. FOËX, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1315.

([5]) P. LEBEAU, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 1255 et *Bull. Soc. Chim.*, (3), 31, 1904, p. 213.

un frittage vers 2 200-2 400° C, qui élimine totalement l'oxyde de sodium et, en grande partie, la silice résiduelle, la zircone titre 99,5 % de ZrO_2 environ et peut constituer ainsi un excellent réfractaire; elle est colorée en brun clair par les quelques millièmes d'oxydes de titane et de fer qu'elle contient.

La purification de la zircone peut être plus poussée, *sans pour cela la faire passer en solution*, si l'on effectue, après lavage à l'eau, un lavage à froid avec des acides dilués, par exemple un lavage à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique à 5 %. Cette opération ne dissout que de faibles quantités de zircone, mais détruit le silicate de sodium résiduel avec formation de silice colloïdale en suspension dans le liquide. La plus grande partie des oxydes de fer et de titane passent en solution (6).

Après décantation, lavage à l'eau et calcination à température modérée, on obtient une zircone contenant quelques millièmes de silice, moins de 1/10 000e d'oxyde de titane ou d'oxyde de fer, et de faibles quantités de sels alcalins (0,5/1 000e par exemple). Le frittage à haute température ou la fusion de ce produit provoque encore une élimination de la silice. On obtient un oxyde parfaitement blanc pouvant titrer 99,95 % de ZrO_2 (7). Nous avons, par ce procédé, préparé à l'aide du four solaire de 75 kW de Montlouis, des quantités importantes de zircone pure à partir de son minerai. Chaque opération, qui dure quelques heures, met en jeu 20 kg environ de zircon et 30 à 40 kg de carbonate de sodium.

CHIMIE MINÉRALE. — *L'isotherme* 30° *du système ternaire : eau-oxyde de lithium-anhydride borique*. Note (*) de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Louis Hackspill.

Cette étude précise le domaine 30° du diborate de lithium cristallisé. L'isotherme obtenue diffère notablement en certaines régions de celle tracée à la même température par Dukelski.

Nous avons décrit dans une Note précédente (1) un diborate de lithium hydraté : $2B_2O_3.Li_2O.4H_2O$. C'est une phase cristallisée du ternaire H_2O-Li_2O-B_2O_3.

L'isotherme 30° de ce système a déjà été dressée par Dukelski (2) qui a mis

(6) Lorsqu'on ne procède pas à un frittage ou à une fusion finale de la zircone, un lavage à l'acide fluorhydrique à 5 % donne aussi d'excellents résultats en ce qui concerne l'élimination de la silice.

(7) Il s'agit évidemment du total zircone + oxyde d'hafnium.

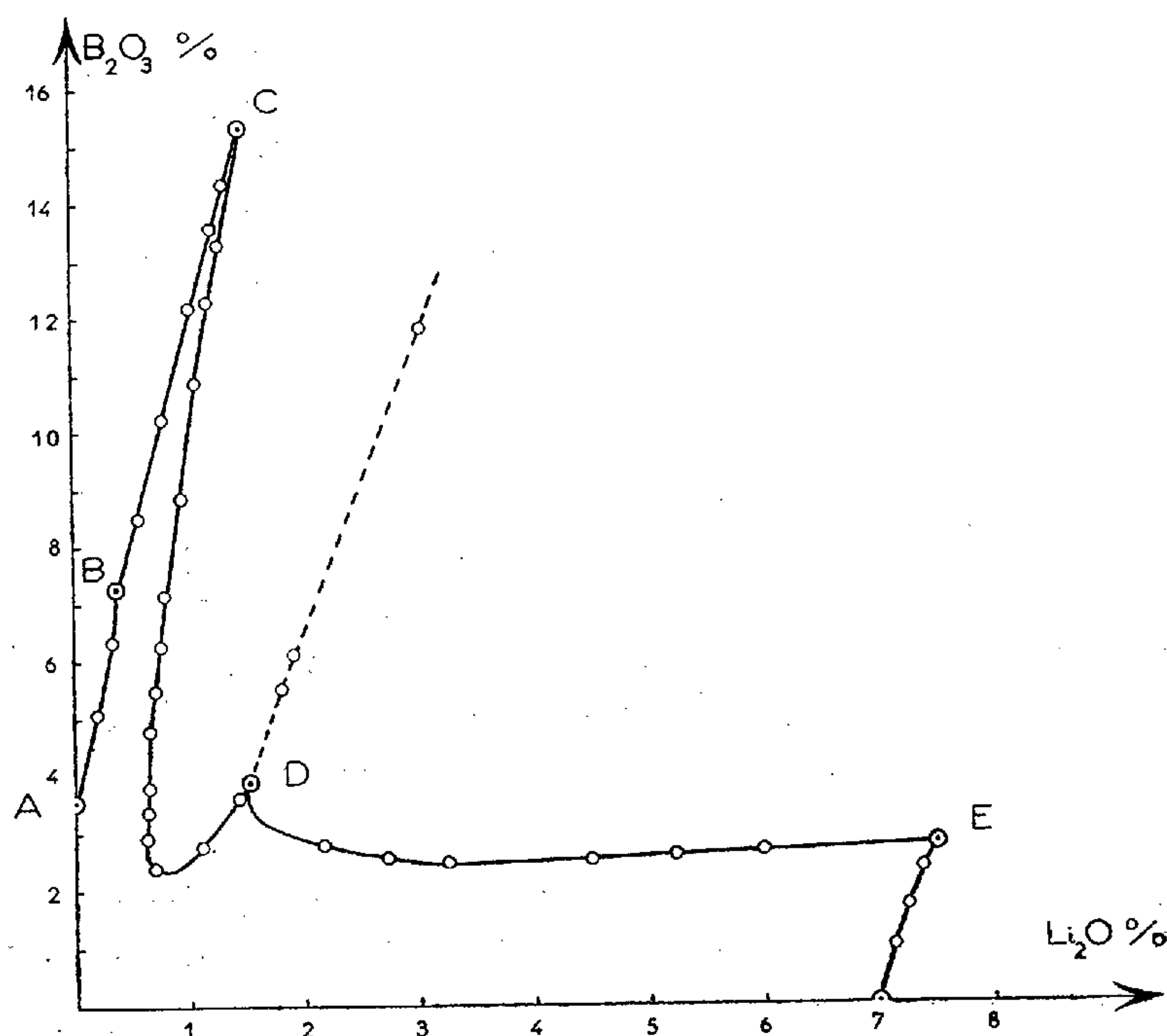
(*) Séance du 7 mars 1955.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1104.

(2) *Z. anorg. Chem.*, **54**, 1907, p. 45.

en évidence deux sels cristallisés : un monoborate ([3]) $B_2O_3 . Li_2O . 16 H_2O$ et un pentaborate $5 B_2O_3 . Li_2O . 10 H_2O$. Entre les deux branches de courbe représentant les solutions saturées par l'un ou l'autre de ces borates, l'auteur a placé une branche relative à des solutions plus ou moins colloïdales correspondant à un diborate amorphe d'hydratation indéterminée.

Nous avons repris entièrement le tracé de l'isotherme. Les résultats sont portés sur le diagramme d'équilibre représenté par la figure.



La branche CD est le lieu des solutions en équilibre avec la phase cristalline diborate de lithium. Cette branche s'écarte, notamment à ses extrémités, de celle que Dukelski a tracée pour son diborate amorphe. A titre d'exemple les coordonnées des points C et D (solutions en équilibre avec deux phases solides) sont indiquées, dans le tableau suivant, d'après nos résultats et d'après ceux de Dukelski.

	Ce travail.		D'après Dukelski.	
	B_2O_3 %.	Li_2O %.	B_2O_3 %.	Li_2O %.
Point C	15,29	1,46	30,8	5,0
» D	3,80	1,66	23,9	5,7

La branche DE est relative au monoborate qui partout se manifeste sous la seule forme de l'hydrate $16 H_2O$. Ce contrôle de la phase solide a été réalisé

([3]) Déjà signalé par LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 1091.

par examen aux rayons X. La partie en pointillé correspond à des équilibres métastables qui sont obtenus tant que les germes de diborate n'ont pas été introduits. L'ensemble de la branche du monoborate, y compris la partie métastable, coïncide à peu près avec les résultats donnés par Dukelski.

Par contre la branche relative au pentaborate que trace cet auteur est beaucoup plus longue que celle (BC) obtenue par nous. Elle est fortement décalée aussi. Cette courbe longue concerne vraisemblablement des équilibres métastables qui se manifestent en l'absence du diborate.

Nous indiquons dans le tableau suivant les coordonnées des solutions en équilibre avec deux phases solides :

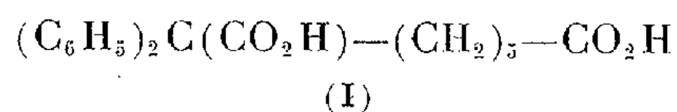
	Li_2O %.	B_2O_3 %.	Phases solides.
Point B...	0,41	7,20	$BO_3H_3 + 5B_2O_3.Li_2O.10H_2O$
» C...	1,46	15,29	$5B_2O_3.Li_2O.10H_2O + 2B_2O_3.Li_2O.4H_2O$
» D...	1,66	3,80	$2B_2O_3.Li_2O.4H_2O + B_2O_3.Li_2O.16H_2O$
» E...	7,54	2,68	$B_2O_3.Li_2O.16H_2O + LiOH.H_2O$

Contrairement aux observations de Dukelski, le pentaborate de lithium a une solubilité congruente à 30°, qui prend la valeur 13,6 %.

Les solubilités du diborate et du monoborate sont respectivement 3,05 et 5,0 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide αα-diphénylsubérique.* Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant nos recherches sur les diacides α-α-diarylés, qui ont déjà fait l'objet de plusieurs publications, nous donnons dans la présente Note les indications utiles concernant un nouveau terme : l'acide α-α-diphénylsubérique,



$$(C_6H_5)_2C(CO_2H)-(CH_2)_5-CO_2H \quad (I)$$

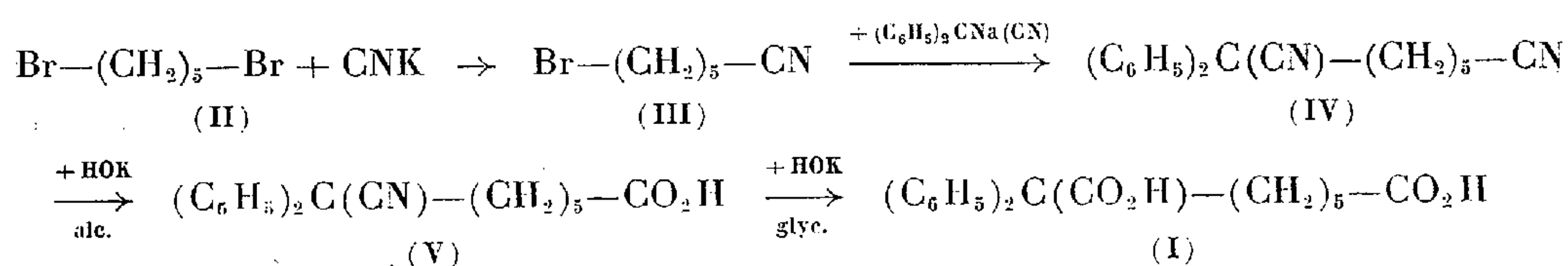
La méthode de préparation de ce diacide est absolument calquée sur celle que nous avons donnée précédemment pour l'acide α-α-diphénylpimélique [1], [2]. La matière première est le dibromo-1.5 pentane (II) qui par cyanuration partielle a été transformé en cyano-1 bromo-5 pentane (III) [3]. Celui-ci, condensé avec le diphénylacétonitrile, sodé par $NaNH_2$, a conduit au dinitrile αα-diphénylsubérique attendu (IV). La saponification en le diacide (I) s'effectue relativement aisément; on peut opérer en deux temps, d'abord par

(1) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2154.

(2) F. Salmon-Legagneur et Mme C. Neveu, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1809.

(3) Harrower, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2048; Trunel, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 453.

chauffage (6 h) avec la potasse alcoolique pour passer à l'acide nitrile (V), puis par chauffage de ce dernier (60 h) dans la potasse glycolique. Mais on a finalement avantage à chauffer directement le dinitrile dans la potasse glycolique durant 40 h seulement pour aboutir au diacide



$$Br-(CH_2)_5-Br + CNK \rightarrow \underset{(III)}{Br-(CH_2)_5-CN} \xrightarrow{+(C_6H_5)_2CNa(CN)} \underset{(IV)}{(C_6H_5)_2C(CN)-(CH_2)_5-CN}$$
$$\xrightarrow[alc.]{+HOK} \underset{(V)}{(C_6H_5)_2C(CN)-(CH_2)_5-CO_2H} \xrightarrow[glyc.]{+HOK} \underset{(I)}{(C_6H_5)_2C(CO_2H)-(CH_2)_5-CO_2H}$$

(II)

Le rendement de toutes ces opérations est extrêmement satisfaisant, meilleur encore dans l'ensemble que pour la préparation de l'homologue inférieur, l'acide α-α-diphénylpimélique (2). En particulier la saponification ultime du dinitrile en diacide se produit avec 90 % de rendement, sans décarboxylation notable, contrairement aux cas de ses deux homologues inférieurs pimélique et adipique, et donne d'emblée un produit relativement pur.

Les différents produits obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

Dinitrile (IV), $C_{20}H_{20}N_2$, tables ou prismes brillants, F 69-70° ;

Acide-nitrile (V), $C_{20}H_{21}O_2N$, cristaux microscopiques, F 125-126° ;

Diacide (I), $C_{20}H_{22}O_4$, beaux prismes brillants, F 133-134°.

Nous avons préparé les principaux diesters neutres ainsi que les deux types d'esters-acides possibles ; mais l'obtention de ces derniers à l'état pur est plus délicate à réaliser que dans le cas des homologues inférieurs, succinique, glutarique ou adipique, car, à mesure que la chaîne méthylénique s'allonge entre les deux carboxyles, la différence d'acidité entre ces derniers tend à baisser ; l'estérification ou la saponification a tendance, dans ces conditions, à s'effectuer aussi bien sur chacun d'eux. Nous avons ainsi obtenu les dérivés suivants :

Diester méthylique $(C_6H_5)_2C(CO_2CH_3)-(CH_2)_5-CO_2CH_3$ ou $C_{22}H_{26}O_4$, F 42-43° ;

α-acide ζ-méthylester $(C_6H_5)_2C(CO_2H)-(CH_2)_5-CO_2CH_3$ ou $C_{21}H_{24}O_4$, F 79-80° ;

ζ-acide α-méthylester $(C_6H_5)_2C(CO_2CH_3)-(CH_2)_5-CO_2H$ ou $C_{21}H_{24}O_4$, F 89-90° ;

α-nitrile ζ-méthylester $(C_6H_5)_2C(CN)-(CH_2)_5-CO_2CH_3$ ou $C_{21}H_{23}O_2N$, F 69° ;

α-acide ζ-éthylester $(C_6H_5)_2C(CO_2H)-(CH_2)_5-CO_2C_2H_5$ ou $C_{22}H_{26}O_4$, F 62-63° ;

ζ-acide α-éthylester $(C_6H_5)_2C(CO_2C_2H_5)-(CH_2)_5-CO_2H$ ou $C_{22}H_{26}O_4$, F 74°.

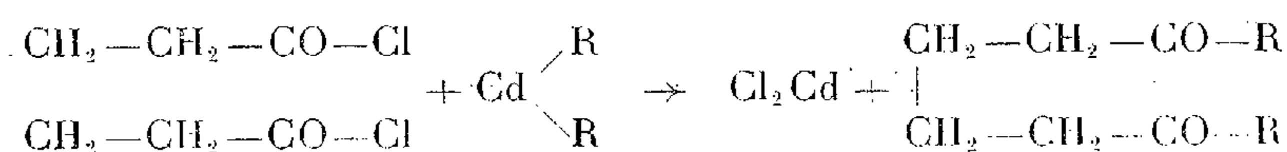
Le diester éthylique n'a pu être isolé que sous forme huileuse sans tendance à la cristallisation.

Comme on pouvait l'espérer, nous avons cherché à réaliser la transformation de notre nouveau diacide en α-α-diphénylcycloheptanone, $C_{19}H_{20}O$, de F 94°, antérieurement obtenue par plusieurs auteurs par un procédé tout à fait différent ([4]). Nous avons ainsi appliqué la méthode (chauffage puis distillation du diacide en présence d'anhydride acétique) qui nous avait permis de transformer aisément les deux acides homologues inférieurs α-α-diphényl-adipique et -pimélique en α-α-diphényl-cyclopentanone et -cyclohexanone ([2]), ([5]). Cependant ce procédé, appliqué exactement dans les mêmes conditions à notre acide α-α-diphénylsubérique, conduit au moment de la distillation à une décomposition profonde du produit de la réaction et ne nous a pas permis d'isoler par ce moyen la diphénylsubérone attendue.

Enfin des mesures de constantes de dissociation électrolytique ont été effectuées sur les produits acides décrits dans cette Note; elles feront l'objet d'une publication séparée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des ε-dicétones symétriques.* Note de MM. **Frank Tatibouët** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des dérivés organocadmiens sur le chlorure d'adipyle constitue une méthode de choix pour la préparation au laboratoire des ε-dicétones symétriques :



$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CO-Cl \\ CH_2-CH_2-CO-Cl \end{matrix} + Cd\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rightarrow Cl_2Cd + \begin{matrix} CH_2-CH_2-CO-R \\ | \\ CH_2-CH_2-CO-R \end{matrix}$$

En effet, d'une part, la préparation des dérivés organocadmiens symétriques est presque aussi facile que celle des dérivés organomagnésiens mixtes, et d'autre part, le chlorure d'adipyle s'obtient aisément par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide adipique, matières premières peu coûteuses l'une et l'autre. Enfin, les dicétones sont obtenues avec de bons rendements et, même à l'état brut, présentent une assez grande pureté, suffisante pour la plupart des applications.

Contrairement à ce qui est parfois indiqué pour la préparation des cétones simples, par action des dérivés organocadmiens sur les chlorures d'acides, nous avons constaté :

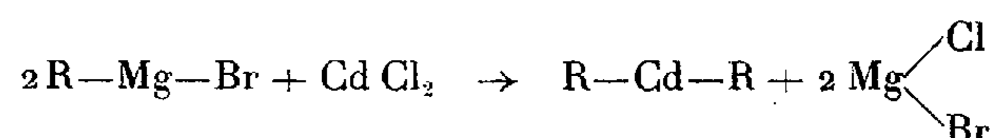
1° Qu'il n'est pas nécessaire, dans le cas du chlorure d'adipyle de partir d'un produit de grande pureté, et le chlorure de thionyle technique du commerce conduit à un produit donnant toute satisfaction, après une simple distillation.

([4]) Meerwein, *Ann. Chem.*, 396, 1913, p. 204; Mlle G. Cauquil et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 699 et 234, 1952, p. 442.

([5]) F. Salmon-Legagneur et Mme C. Neveu, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 65.

2° Que la condensation avec les dérivés organocadmiens s'effectue au moins aussi bien sans procéder au remplacement de l'éther par le benzène. Dans ce dernier cas, en effet, les rendements ne sont pas améliorés, mais les produits obtenus sont moins purs.

Préparation des dérivés organocadmiens. — Après préparation classique et dosage iodométrique du dérivé organomagnésien mixte correspondant, on ajoute le chlorure de cadmium du commerce, en poudre, simplement séché à l'étuve, en quantité représentant un excès de 10 %. La réaction est assez vive. On porte ensuite à l'ébullition 2 ou 3 h, jusqu'à disparition du dérivé organomagnésien :



$$2\,R{-}Mg{-}Br + Cd\,Cl_2 \rightarrow R{-}Cd{-}R + 2\,Mg\begin{smallmatrix}Cl\\ Br\end{smallmatrix}$$

La fin de la réaction peut être contrôlée à l'aide de la réaction colorée que donne la cétone de Mischler (tétraméthyldiaminobenzophénone). On obtient, en effet, une coloration bleue, tant que le dérivé organomagnésien n'a pas complètement disparu (test de Gilman) [1].

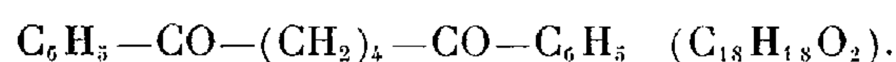
Condensation avec le chlorure d'adipyle. — Le chlorure d'adipyle, dissous dans l'éther anhydre, est alors ajouté, en quantité légèrement inférieure à la théorie, de façon à se trouver en présence d'un excès de dérivé organocadmien. On chauffe trois heures à l'ébullition, décompose par l'acide sulfurique à 10 %, décante, lave au bicarbonate de sodium et chasse l'éther. La dicétone cristallise, déjà presque pure. Une recristallisation peut être effectuée, généralement dans l'alcool pur ou dilué.

Dicétones obtenues :

(I) *Décane-dione*-3.8 : $C_2H_5{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}C_2H_5$ ($C_{10}H_{18}O_2$).

(II) *Tétradécane-dione*-5.10 : $C_4H_9{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}C_4H_9$ ($C_{14}H_{26}O_2$).

(III) *Diphényl*-1.6, *hexanedione*-1.6 :



$$C_6H_5{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}C_6H_5 \quad (C_{18}H_{18}O_2).$$

(IV) *Diphényl*-1.10, *décanedione*-3.8 :



$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5 \quad (C_{22}H_{26}O_2).$$

	Rendement (%).	F (°C).	Solvant.	Dioxime [F (°C)].	Di-semi-carbazone. [F (°C)].
(I)	80	62	Alcool à 50 %	96	206
(II)	65-70	63	Alcool absolu	115	176
(III)	75	112	Alcool à 95°	230	218
(IV)	50-55	48	Éther de pétrole	168	170

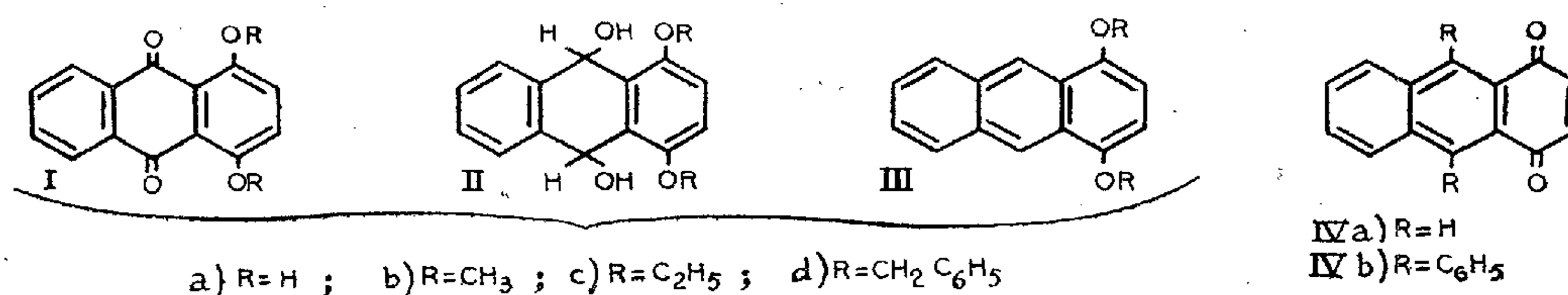
[1] GILMAN et SCHULZE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2002.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dihydroxy-1.4 anthracène et dérivés alcoylés correspondants. Leur photooxydation et leur photodimérisation.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Yves Lepage**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les dialcoxy-1.4 anthracènes (méthoxy, éthoxy et benzyloxy) ne donnent pas de photooxydes isolables, par suite de la fragilité de la liaison oxygène-carbones en méso, mais fournissent facilement des dimères.

On sait que les photooxydes des diaryl-9.10 dialcoxy-1.4 anthracènes ont la propriété de restituer lentement leur oxygène dès la température ordinaire ([1]), ([2]), ([3]). Nous avons étendu l'étude à la photooxydation des dialcoxy-1.4 anthracènes non substitués en méso.

Pour cela, nous avons entrepris la préparation de quelques dérivés dialcoxylés-1.4 de l'anthracène, à savoir les diméthoxy, diéthoxy et dibenzyloxy-1.4 anthracènes et, accessoirement, celle du dihydroxy-1.4 anthracène, corps déjà connu ([5]).



Quand on traite la quinizarone, ou dihydroxy-1.4 anthraquinone-9.10, I*a*, par l'hydroborure de sodium dans le méthanol on obtient d'abord le quinol correspondant, ou tétrahydroxy-1.4.9.10 dihydro-9.10 anthracène, II*a*, sous forme de sel alcalin soluble dans l'eau et qui se déshydrate en présence d'acide faible en l'anthraquinone-1.4, IV*a*. Cette réaction est à rapprocher de la réaction du bromure de phénylmagnésium, qui fournit le quinol méso diphénylé similaire, lequel se déshydrate sous l'influence des acides en la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4, IV*b* ([4]).

(*) Séance du 28 février 1955.

([1]) C. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1822; **209**, 1939, p. 516; **212**, 1941, p. 270; *Bull. Soc. Chim.* (5), **9**, 1942, p. 171.

([2]) A. Étienne et G. Bichet, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1134; G. Bichet, *Ann. Chim.*, (7), 1952, p. 234.

([3]) A. Étienne et Y. Lepage, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1498.

([4]) C. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, (5), **14**, 1947, p. 1037; A. Étienne et R. Heymes, *ibid.*, p. 1038.

L'action de l'hydroborure de sodium dans le méthanol sur les diméthoxy-1.4, diéthoxy-1.4 et dibenzyloxy-1.4 anthraquinones, I*b*, I*c*, I*d*, fournit respectivement les quinols suivants en cristaux incolores : diméthoxy-1.4, dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{16}H_{16}O_4$), II*b*, F_{inst} 192° ; diéthoxy-1.4 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{18}H_{20}O_4$), II*c*, F_{inst} 166° ; dibenzyloxy-1.4 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène ($C_{28}H_{24}O_4$), II*d*, F_{inst} 149°. Ces quinols sont transformés par le trichlorure de titane dans le méthanol en les dialcoxy-1.4 anthracènes correspondants, corps cristallisés jaune pâle, à savoir : diméthoxy-1.4 anthracène ($C_{16}H_{14}O_2$), III*b*, F_{inst} 137° ; diéthoxy-1.4 anthracène ($C_{18}H_{18}O_2$), III*c*, F_{inst} 98° ; dibenzyloxy-1.4 anthracène ($C_{28}H_{24}O_2$), III*d*, F_{inst} 150-151°.

Les deux premiers ont encore été obtenus de deux manières : l'une, en milieu alcalin, par action du sulfate de méthyle ou d'éthyle, l'autre, au contraire, en milieu acide fort, par action des alcools méthylique ou éthylique sur le dihydroxy-1.4 anthracène, lequel a été préparé par réduction de l'anthraquinone-1.4 suivant une méthode déjà décrite ([5]).

Soumis à la photooxydation à l'air, en solution très diluée dans le sulfure de carbone ou l'éther, ces dialcoxyanthracènes paraissent à première vue, non photooxydables, c'est-à-dire incapables de fixer l'oxygène. En réalité si l'on enregistre le spectre ultraviolet-visible d'une solution éthérée de diméthoxy-1.4 et de diéthoxy-1.4 anthracène aussitôt après irradiation en plein soleil sous atmosphère d'oxygène, on constate l'apparition dans l'ultraviolet de bandes correspondant à la formation de 70 % environ d'un endoperoxyde. La solution, abandonnée à l'obscurité pendant un certain temps après l'irradiation, indique qu'il y a eu régénération du dérivé anthracénique initial.

Ces résultats donnent à penser qu'une molécule d'oxygène s'est bien fixée en méso, comme avec la plupart des dérivés anthracéniques, pour donner un photooxyde, mais qu'ici la liaison carbone-oxygène est si labile qu'il est impossible de pouvoir isoler le photooxyde à l'état cristallisé comme on avait pu le faire dans le cas des dérivés méso diphénylés correspondants : les diméthoxy-1.4 et diéthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracènes. Les mêmes mesures effectuées avec le dihydroxy-1.4 anthracène et avec le dibenzyloxy-1.4 anthracène ne permettent pas de conclure à la formation d'endoperoxydes car le premier donne rapidement l'anthraquinone-1.4 et le second s'altère avec formation d'aldéhyde benzoïque.

On vérifie ainsi une fois encore que les aryles en méso de l'anthracène ont une influence stabilisante sur les photooxydes.

Enfin, ces résultats nous donnent à penser que l'inaptitude à la photooxydation de certains anthracènes en présence d'air pourrait bien être due à une trop grande labilité de la liaison carbone-oxygène des photooxydes et qu'il

---

([5]) D. B. Bruce et R. H. Tromson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2759.

y aurait lieu d'envisager la possibilité de mettre en évidence une photooxydation sous pression d'oxygène.

Il est manifeste d'ailleurs, que les positions méso de ces dialcoxyanthracènes sont très photo-réactives si l'on tient compte du fait que les photodimères se forment très facilement lorsque l'on opère en solution diluée ou mieux en solution concentrée dans la plupart des solvants. Les photodimères des diméthoxy, diéthoxy et dibenzyloxy-1.4 anthracènes obtenus sont, comme les autres photodimères anthracéniques, des corps incolores, très peu solubles. Ils fondent instantanément entre 250 et 300° et se décomposent vers 250° en régénérant les composés anthracéniques initiaux.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'adhérence entre ciments alumineux et matériaux enrobés.* Note de M. **Jacques Farran**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Nous avons étudié l'adhérence entre liant et agrégat dans les bétons de ciment alumineux, en utilisant les techniques déjà décrites dans de précédentes Notes ([1]).

A. *Couche de contact entre ciments alumineux et matériaux enrobés.* — Avec les faibles quantités d'eau employées pour la réalisation des mortiers et bétons, l'hydratation des aluminates conduit rapidement à la formation d'une pâte ayant l'apparence d'un gel, qui enrobe les grains de ciment encore anhydres et qui assure le contact entre la masse du liant et les agrégats inertes. Cette pâte est suffisamment fluide au début de la prise pour recouvrir totalement l'interface de contact entre le liant et les agrégats enrobés; elle est essentiellement constituée par de la chaux et de l'alumine en proportion pratiquement équimoléculaire et par de l'eau; son indice de réfraction est 1,49-1,50; après 24 h, son caractère cristallin est très net à l'examen aux rayons X mais invisible au microscope.

La pâte de contact liant-agrégat prélevée sur des éprouvettes conservées pendant trois semaines à un mois, dans de l'eau à 20° C, conduit au même spectre de rayons X que les pâtes plus jeunes, mais l'observation microscopique y met en évidence des cristaux biréfringents, groupés en rosettes par suite de leur développement au sein d'une pellicule lamellaire. Au cours du vieillissement, la cristallisation visible s'étend dans la pâte qui est, après deux à trois mois, complètement transformée en un tapis continu de rosettes biréfringentes. Par la suite, ces rosettes s'organisent et donnent naissance à des individus bien différenciés pratiquement jointifs, que l'on observe sur les pellicules de contact âgées de six mois. Durant toute cette évolution, le spectre de rayons X reste identique à celui que l'on obtient sur les pâtes jeunes.

([1]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 73 et 238, 1954, p. 2095.

Le développement de la cristallisation s'accompagne d'une contraction des pellicules de contact; tandis qu'au début elles adhèrent de façon continue à l'agrégat, elles ne le touchent plus, après quelques mois, que par certaines faces des cristaux qui se sont formés.

L'observation microscopique de pellicules complètement cristallisées montre qu'elles sont constituées dans leur quasi-totalité par des cristaux d'une seule espèce : ils sont de signe optique positif et les indices mesurés à 20° C pour la raie jaune du sodium sont : $n_\omega = 1{,}489$; $n_\varepsilon = 1{,}507$. Les grains automorphes se présentent en tablettes hexagonales bipyramidées aplaties. L'analyse chimique conduit à la formule d'un aluminiate monocalcique hydraté $Al_2O_3.CaO.6\text{-}8\,H_2O$. Le spectre de rayons X est caractérisé par des raies très fortes à 14,6, 7,3 et 3,58 Å ainsi que des raies fortes à 4,77, 3,26 et 2,91 Å (2).

A côté de l'aluminate monocalcique hydraté on observe la formation occasionnelle de faibles quantités de gibbsite en microcristaux. On doit l'attribuer à des excès locaux de la concentration en alumine.

Remarque. — Si on laisse sécher à l'air les éprouvettes après le gâchage, des fissures de retrait se développent à travers la masse du liant et aux contacts liant-agrégats. Lorsqu'on immerge ensuite ces éprouvettes dans l'eau du bac de conservation, les fissures se remplissent d'eau et jouent le rôle de poches où la dilution du ciment est grande; on observe dans ces conditions la cristallisation d'aluminate bicalcique hydraté en sphérolithes automorphes accompagnant l'aluminate monocalcique hydraté.

B. *Conséquences en ce qui concerne l'adhérence entre ciments alumineux et matériaux enrobés.* — L'existence d'une pâte de contact enrobant parfaitement les agrégats au début du durcissement, et sa transformation ultérieure en un tapis de fins cristaux sont très favorables à l'adhérence par rugosité dans les bétons de ciments alumineux. Le manque de données concernant la structure de l'aluminate monocalcique hydraté ne nous permet pas encore de préciser si des adhérences épitaxiques sont possibles avec certains minéraux. Nous n'en avons, en tous cas, pas observé jusqu'à présent. Il est cependant important de remarquer que l'aluminate monocalcique hydraté des pellicules de contact se carbonate à la longue, comme nous avons pu

---

(2) On trouve dans la bibliographie peu d'indications concernant la cristallisation d'un aluminate monocalcique hydraté lors de la prise des ciments alumineux. Assarsson [*Sveriges geologiska undersökning*, Arbok, 1936, série C, 30 (6), n° 399], cependant, a observé la formation d'un « gel de composition $Al_2O_3.CaO.10\,H_2O$ » donnant des raies caractéristiques à 7,68, 4,76, 3,58, 2,90, 1,96 et 1,94 Å.

Guinier et Brocard (*Pub. tech.* n° 1 *C. E. R. Ind. des Liants Hydrauliques*), d'autre part, indique que le produit d'hydratation de l'aluminate monocalcique $Al_2O_3.CaO$ ne serait « aucun des aluminates hydratés classiques, bi, tri, ou tétracalcique, mais un quatrième aluminate, hexagonal, caractérisé par des raies très fortes à 14,6, 7,3 et 3,58 Å ».

le constater sur de vieilles éprouvettes; la calcite ainsi formée doit pouvoir, en milieu humide, donner des adhérences épitaxiques au contact d'agrégats calcaires.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Stéréographe : Un appareil permettant de déterminer rapidement les orientations des cristaux à partir de diagrammes de Lauë.* Note (*) de M. **Henri Jean Latière**, transmise par M. Louis Néel.

Notre but a été de réaliser un appareil simple permettant de déterminer à partir de diagrammes de Lauë directs, les orientations des cristaux, d'une manière plus rapide, aussi précise et donnant une meilleure visualisation de cette orientation que les méthodes usuelles de projection graphique.

Cet appareil matérialise dans l'espace, la méthode graphique de E. Schiebold et G. Saachs ([1]).

Le principe de l'appareil est le suivant :

a. Soit un losange ABCD articulé (*fig.* 1), dont les points A et B ainsi donc que la direction AB sont fixes dans l'espace. Ce losange est tenu au-dessus du diagramme X à dépouiller F, de façon que la trace AB sur

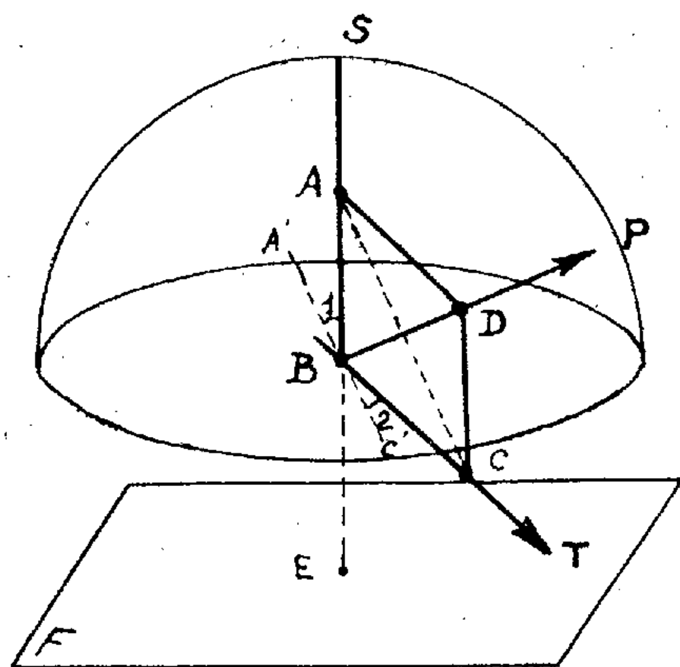


Fig. 1.

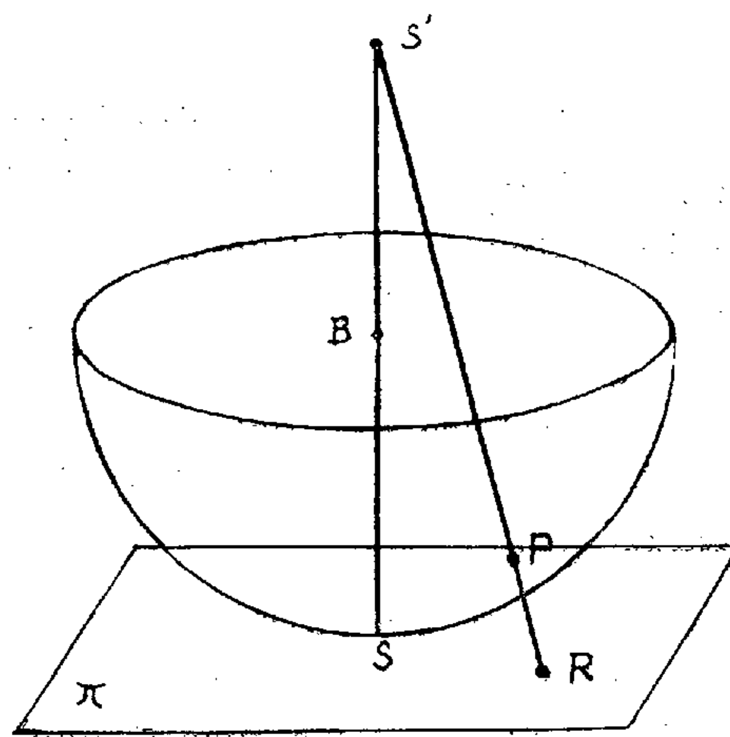


Fig. 2.

le film passe au point central de celui-ci, et que la distance BE corresponde à la distance film-échantillon du diagramme. Si alors on met le bras BC en direction d'une tache T du diagramme, il est facile de se rendre compte

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) *Z. crist.*, 63, 1926, p. 34.

d'après la figure que la diagonale AC sera parallèle au plan diffractant A'C' et que l'autre diagonale BD coupera donc la demi-sphère en plexiglass centrée sur B, en un point P qui sera le pôle correspondant à la tache T. On marque à l'encre ce point P sur la demi-sphère et on répète l'opération pour l'ensemble des taches T.

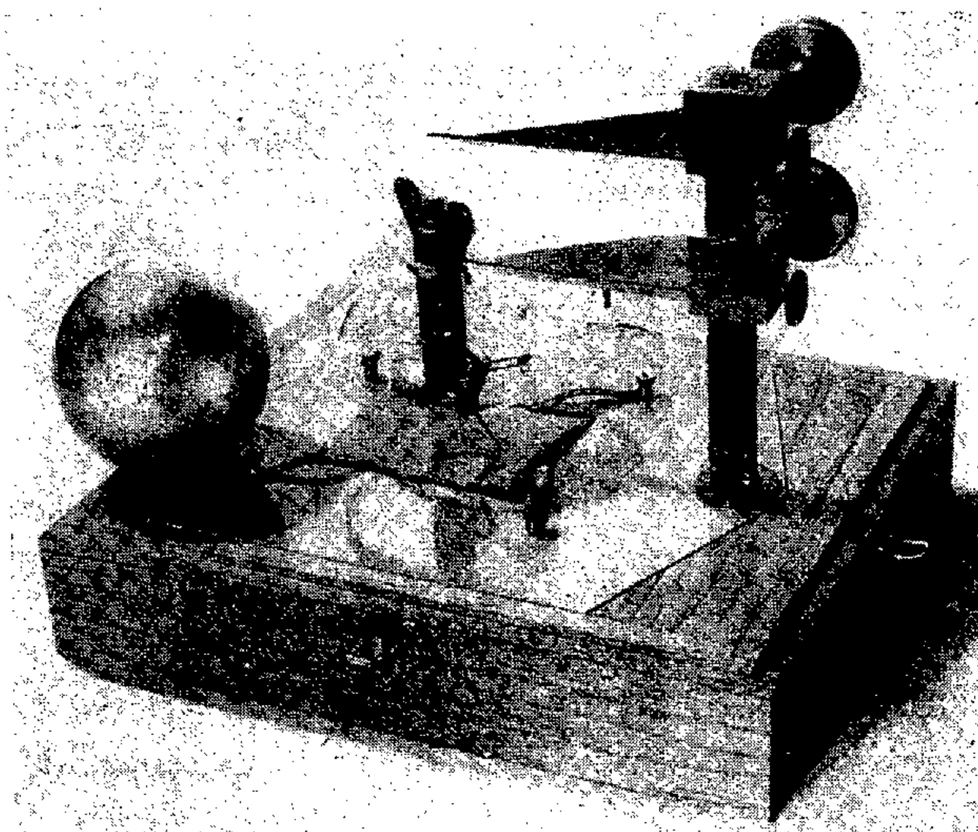


Fig. 3.

b. On coiffe avec cette demi-sphère ainsi ponctuée une « sphère des pôles » sur laquelle ont été pointés à l'avance et indicés tous les pôles des plans du système cristallographique en cause, et on cherche par glissement de la demi-sphère à amener en coïncidence les tâches de l'une et l'autre sphères, ce qui permet d'indicer à leur tour les taches de la demi-sphère. Cette demi-sphère des pôles indicés permet soit de visualiser les orientations des plans, soit de repérer l'orientation du cristal dans l'éprouvette examinée, etc.

c. Si on veut en outre obtenir directement une projection stéréographique indicée, il suffit de placer la demi-sphère indicée sur une feuille de papier π (*fig.* 2). En visant chaque point P par un œilleton S' symétrique de S par rapport au centre B de la demi-sphère, on obtient immédiatement le point de projection stéréographique R correspondant à P.

On voit sur la figure 3 la photographie de l'appareil dans la phase (*a*). On a ajouté l'œilleton et la sphère des pôles qui sont en position d'attente.

Cet appareil nous sert maintenant couramment et nous permet de déterminer rapidement et commodément les orientations des cristaux à $\pm$ 1° près.

GÉOLOGIE. — *Existence de plusieurs termes de la série éocène dans le Tell septentrional entre Cherchell et Flatters (Algérie).* Note de MM. **Georges Busson** et **Jean Magné**, présentée par M. Charles Jacob.

Au cours du lever (G. B.) de la région du Djebel Gouraya (Feuille au 1/50 000e : *O. Damous*), nous avons découvert, au-dessus du Maestrichtien, de riches microfaunes (J. M.), mettant en évidence l'existence de Danien, de Paléocène, d'Éocène inférieur, de Lutétien et de Bartonien, dans des terrains intégralement attribués jusqu'à maintenant au Crétacé.

Sur le massif de Miliana, l'Éocène inférieur et moyen n'avait jamais été signalé (1), (2), (3). Quant aux affleurements d'« Éocène supérieur » (1), (4), ils étaient à rattacher au « Numidien », c'est-à-dire aux dépôts succédant à la phase orogénique pyrénéenne.

L'ensemble des affleurements daniens et éocènes, que nous avons découverts, avait été cartographié (4), (5), en l'absence d'arguments paléontologiques, soit en Sénonien, soit en Cénomanien.

C'est dans la région comprise entre le Djebel Gouraya et la mer, que la série la plus complète semble être représentée, en l'état actuel de nos recherches.

1. Le *Sénonien terminal* qui affleure au pied Nord et Nord-Est du Djebel Gouraya est représenté par des argiles schisteuses noirâtres, des niveaux de calcaires et des marnes jaune clair. Celles-ci ont fourni des associations microfauniques pauvres, caractérisées par la rareté des éléments pélagiques (*Globotruncana stuarti* de Lap.), *G. arca* Cusch., *Gumbelina* sp.) et la fréquence des Foraminifères arénacés (*Spiroplectammina*, *Haplophragmoides*, etc.) et des Silicinidés (*Rzehakina epigona* var. *lata* C. et J.).

2. Au-dessus, des marnes schisteuses noires, tendres, interstratifiées de bancs calcaires et de marnocalcaires feuilletés, ont fourni (au point 429,9-358,7) une microfaune, d'âge *danien*, se caractérisant par une association pélagique à Globigérines abondantes : *Globigerina triloculinoides* P., *G. pseudobulloides* P., ainsi que des Cibicidés et quelques formes arénacées (*Ammodiscus* sp., *Textularia*, *Spiroplectammina*, *Glomospira*) et *Rzehakina epigona* var. *lata*. Cette formation affleure sur plus de 3 km de part et d'autre de l'O. Mazoum. Son épaisseur ne doit pas excéder une centaine de mètres.

3. En 425,9-362,2 des marnes jaunes ont livré une faune planctonique à *Globigerina trilocunoides*, *Globorotalia acuta* Toulmin, *G. membranacea* Ehr. et un benthos pauvre à *Spiroplectammina* cf. *S. spectabilis* G. et *Rz. epigona* var. *lata*, suffisants pour caractériser le *Paléocène*. Par son faciès, cette formation ne s'individualise guère sur le terrain.

4. Dans une barre calcaire de 20 m d'épaisseur, surmontant en 431,7-357,4 les marnes

(1) L. Glangeaud, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 2e série, no 8, 1932.

(2) L. Glangeaud, *XIXe Cong. géol. inter. Monog.*, 1re série, no 25, 1952.

(3) J. Flandrin, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 2e série, no 19, 1948.

(4) L. Glangeaud, *Carte géol. du Nord-Ouest de la Province d'Alger au* 1/200 000e, 1936.

(5) L. Glangeaud et A. Brives, *Carte géol. de l'Algérie* au 1/50 000e : Feuille *Cherchell-Gouraya*, 1927.

daniennes, une mince intercalation marneuse contient une microfaune pélagique à Globigérines : *G. triloculinoides*, *G. eocenica* T., *G. soldadoensis* Br., *Globorotalia acuta*, *G. crassata* var. *densa* Cush. *G. aragonensis* Nut., etc. Ces espèces nous permettent d'attribuer cette barre au *sommet du Paléocène* ou même déjà à l'*Éocène inférieur*.

5. D'épaisses formations, semblant pour l'instant azoïques, sous-jacentes aux marnes du Lutétien supérieur, pourraient représenter l'Yprésien et le Lutétien inférieur : en particulier les 120 m de calcaires et calchistes bleus à patine blanchâtre de la barre Kt-Azarou-Kt-Ahouizine (F. *O. Damous*).

6. Des argiles schisteuses noirâtres, à rognons de calcaires à patine brun rouille et contenant des lentilles de marnes tendres beiges ou crèmes, occupent en particulier tout le bassin-versant de l'O. Iklelen en aval du Kt. Azarou, sur une épaisseur de l'ordre de 500 m. De nombreux prélèvements nous ont montré un plancton du *Lutétien supérieur*. En 423,7-360,75 (Kef Larais) nous avons : *Globigerina linaperta* F., *G. yeguaensis* W. et A., *G.* cf. *G. mexicana* Cush., *Hantkenina dumblei* W. et A., *Globorotalia crassata* Cush. *G. lehneri* C. et J. avec, en outre, *Bolivina* cf. *B. moodysensis* C. et T. nombreuses, *Anomalina danvillensis* H. et W., *Virgulina danvillensis* H. et W., *Nonionella* cf. *N. insecta* Sch., etc.

Au fond de l'O. Iklelen (426,95-360,15), s'intercalent dans cette série de minces niveaux conglomératiques, autour desquels on trouve une microfaune presque identique, toujours riche en Bolivines, mais où les formes pélagiques paraissent moins nombreuses.

Les calcaires massifs à silex du Cap Larès ([5]), en continuité de sédimentation avec ces marnes du Lutétien supérieur, n'ont pas pu encore être datés paléontologiquement.

7. Des argiles marneuses noires, homogènes, dures, finement esquilleuses, épaisses d'au moins 150 m, occupent la dépression au Nord de la cote 369 (428,05-360,9). Entre ce point et le thalweg situé au Nord, des échantillons nous ont livré des Foraminifères du *Lutétien terminal-Bartonien*, où dominent les formes planctoniques : *Globigerina linaperta*, *G. mexicana*, *G. dissimilis* C. et B., *G.* cf. *G. alpigena* G., *G. bulloïdes* var. *cryptomphala* Gl., *Globorotalia centralis* C. et B. (fréquents), *G. crassata*, *G. lehneri*. Nous ne savons encore rien du toit de cette formation : recouverte par le flysch albo-aptien (4,5) à la côte 369, elle butte par faille vers le Nord contre le Crétacé.

En d'autres points du Tell septentrional, nous avons déjà pu retrouver des lambeaux d'âge post-Sénonien, localement épargnés par l'érosion, en particulier sous le « Numidien » du Kef Bou Amoud et des Bissa (*F. Ténès*).

Complications tectoniques et analogies de faciès ne nous ont pas encore permis de cartographier les différents termes de l'Éocène et leurs rapports : dès maintenant, ils nous apparaissent en concordance entre eux et avec le Sénonien, en indépendance totale avec le « Numidien ».

Conclusion. — La stratigraphie de ces séries, attribuées au Crétacé, était inconnue avant nos études. Nous commençons seulement à en entrevoir certains traits. Aussi est-il encore prématuré d'aborder dans ces régions l'étude détaillée de la tectonique, qui paraît d'ailleurs très compliquée. Toutefois, d'ores et déjà, les faits observés contribuent à modifier totalement les interprétations paléogéographiques admises ([1]), ([2]), ([3]) pour les différents termes de l'Éocène du Tell.

GÉOLOGIE. — *Homologies entre la tectonique hercynienne et la tectonique tertiaire dans le Sud de la Montagne Noire (Hérault).* Note de M. **Bernard Gèze**, présentée par M. Paul Fallot.

L'orogénèse hercynienne de la Montagne Noire et l'orogénèse tertiaire du Bas-Languedoc présentent toutes deux des phases initiales correspondant à la formation de plis couchés, puis des phases de relaxation ayant permis le glissement d'écailles à rabotage basal. Dans certains cas, il n'y a donc pas de différences essentielles de styles tectoniques entre les orogénèses successives d'une même région.

On sait que le versant méridional de la Montagne Noire est caractérisé, du point de vue tectonique, par la présence de nappes-plis couchés formées probablement au début du Wesphalien et d'écailles à rabotage basal plus tardives mais encore anté-stéphaniennes (1).

Or, les régions limitrophes montrent, dans les terrains secondaires et éocènes, des dispositifs tout-à-fait comparables quoique plus réduits et curieusement placés devant leurs homologues hercyniens.

Deux groupes d'exemples illustreront cette remarque :

1° *Tectonique souple. La nappe de Pardailhan* est un vaste feston que l'on peut interpréter comme flanc inverse d'un pli couché sur 25 km et dont les racines seraient masquées par le Tertiaire, au Sud. Bien que le cœur du synclinal renversé sous la nappe comporte un peu de calcaire dévonien, il semble que la structure observable résulte surtout de la grande plasticité des schistes ordoviciens sur lesquels le Cambrien a pu se replier.

L'ensemble de l'unité, orienté Ouest-Sud-Ouest Est-Nord-Est, est haché de failles et décrochements subméridiens dont le jeu a permis à la nappe de venir se mouler, au Nord, contre la zone axiale de la Montagne Noire, un peu oblique par rapport au sens de la poussée. La surélévation actuelle de la zone axiale, qui paraît anormale au front d'une nappe dont il est permis de supposer l'écoulement assez libre à l'origine, résulte du tassement du versant méridional, peut-être sous le poids de la nappe, au pied de sa butée (faille de l'Espinouse).

Le chaînon de Saint-Chinian est également un feston, mais à matériel secondaire et éocène inférieur, qui est venu s'appuyer contre les monts de Pardailhan, au Nord.

L. Barrabé (2) en a interprété la région sud-ouest comme un pli couché où le Trias et les calcaires liasiques recouvriraient sur 4 km au moins un synclinal de Néocrétacé et Éocène inférieur dans lequel dominent les marnes plastiques. M. Casteras (3) a ultérieurement

---

(1) B. Gèze, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, n° 62, 1949.

(2) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 8, 1938, p. 493-503.

(3) *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 80, 1945, p. 119-141.

donné une étude complète du chaînon qu'il considère comme autochtone. Mais les forages de la Société nationale des pétroles du Languedoc méditerranéen [4] ont confirmé le charriage important de la région, tout en précisant que, vers l'Est, on a surtout affaire à un empilement de grandes écailles à base triasique et matériel liasique dont les fronts s'encapuchonnent au Nord dans les plis couchés des terrains plastiques plus récents.

Quoi qu'il en soit, le chaînon de Saint-Chinian, doté de séries renversées, s'est moulé contre un massif résistant oblique; des failles et décrochements subméridiens nombreux ont permis ce mouvement; enfin, un affaissement d'ensemble s'est produit au pied du butoir (faille de Saint-Chinian).

A de petites divergences de style près, causées surtout par le jeu du Trias, l'homologie apparaît donc frappante entre nappe de Pardailhan et chaînon de Saint-Chinian.

2° *Tectonique cassante. Les écailles de Cabrières,* charriées sur un substratum de schistes dinantiens, comportent une unité méridionale relativement simple (calcaires dévoniens sur schistes gotlandiens) et une unité septentrionale complexe (nombreux paquets de Dévonien et Dinantien fortement plissés, dont la base, franchement rabotée, repose sur une « semelle » de schistes ordoviciens.

Cette structure, qui semble due initialement à une poussée venue du Sud, résulte principalement d'un écoulement par gravité en direction de zones largement déblayées par l'érosion dans la jeune chaîne hercynienne. Le rôle de « couche-savon » de la « semelle » ordovicienne apparaît capital, mais il convient probablement de tenir compte aussi des schistes dinantiens charriés, qui s'engagent parfois sous les plis rabotés jusqu'à s'intercaler longuement entre Ordovicien et Dévonien.

Les écailles de Clermont-l'Hérault sont des paquets de Lias ou de Lutétien plissés et rabotés à leur base, sur une « semelle » d'argiles gypsifères du Keuper. Celle-ci paraît avoir glissé elle-même au-dessus des grès du Trias basal, transgressifs sur la zone des écailles de Cabrières.

Les contours de R. Nicklès sur la feuille de Bédarieux sont assez erronés. J'en ai fait, en 1939 et 1946, une révision par levés sur photographies aériennes (mission 1937). R. Plégat [5], n'ayant pas connaissance de ce travail inédit, a dressé plus tard une carte fort bonne et reconnu le décollement généralisé au niveau du Trias lors d'une phase d'écoulement par gravité dont l'âge est compris entre l'Eocène moyen et le Miocène (Oligocène selon M. Gottis, 1952). Si nos observations fondamentales sont identiques, elles divergent en de nombreux détails et je crois avoir distingué, plus que R. Plégat, l'intensité caractéristique du rabotage basal.

Suivant les points, les divers termes du Lias, depuis le Rhétien (qui succède alors en continuité au Trias) jusqu'au Toarcien, viennent en contact avec la « semelle » triasique. Mais le Lias marneux charrié (Domérien-Toarcien)

---

(4) M. Gottis, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 7, n° 11, 1952, p. 395-406.

(5) Diplôme d'Études supérieures, Montpellier, 1952.

s'engage lui-même sous les plis rabotés et se trouve alors intercalé entre Trias et Lias calcaire (Rhétien à Pliensbachien) ou se rencontre en paquets isolés, tout seul sur le Trias.

Ainsi, l'homologie est parfaite entre écailles de Cabrières et de Clermont : schistes ordoviciens et argiles triasiques des « semelles », masses calcaires rabotées du Dévonien et du Lias (ou du Lutétien), schistes dinantiens et marnes liasiques jouent des rôles équivalents jusque dans les moindres détails.

GÉOLOGIE. — *Présence du Wealdien dans la série salifère de la zone des diapirs (Tunisie septentrionale).* Note de M. **Jean Bolze**, présentée par M. Paul Fallot.

En Tunisie septentrionale, les formations salifères de la zone des diapirs étaient considérées, jusqu'à une date récente, comme représentant le Trias à faciès germanique. Mais leur encadrement stratigraphique a conduit à les attribuer, depuis, au Jurassique (1); postérieures aux séries terminales dolomitiques de l'Ichkeul et de l'Haïrech, elles étaient nécessairement antérieures aux premières couches crétacées sus-jacentes.

Des travaux récents ont permis de préciser l'âge des plus anciennes de ces dernières et de dater de façon certaine le sommet de la série salifère.

En effet les affleurements de quartzites et de marnes attribuées jusqu'à présent au Néocomien, dans la zone des diapirs, sont d'âge barrémien supérieur ou plus récent. Dans la vallée de l'Oued Arkou, 20 km au Sud-Ouest de Téboursouk, les grès contiennent la faune classique de l'Aptien à Orbitolines. A l'extrémité nord-orientale du Djebel Cheïd, P. Sainfeld (2) a pu attribuer les couches de la vallée de la Siliana à l'Albo-aptien. Dans la région Oued Zerga-Bejaoua, les calcaires en plaquettes à *Crioceras dilatatum* d'Orb. du Ragoubet el Kahia (3) sont en réalité des plaquettes à faune cénomanienne typique (*Turrilites*, *Scaphites*, *Schloenbachia*). Enfin sur les deux flancs du chaînon salifère Lansarine-Baouala le Crétacé marin débute par du Barrémien supérieur, à Djedaria (4), et par de l'Aptien au Baouala.

On remarquera que dans toutes ces régions l'Aptien présente partout le même faciès : terme inférieur gréseux et terme supérieur marno-calcaire.

Immédiatement subordonnée à ce Crétacé marin, la série salifère offre, pour sa partie supérieure, un faciès également constant. Il s'agit d'une soixantaine de mètres d'alternances de marnes bariolées, gypses et grès

(1) J. Bolze, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2103.
(2) *Les gîtes plombo-zincifères de Tunisie*, Tunis, 1952, p. 144.
(3) M. Solignac, *Étude géologique de la Tunisie septentrionale*, Tunis, 1927.
(4) P. Jodot, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (4), 20, 1920, p. 3-8.

micacés à stratification entrecroisée de teinte bleu-vert ou lie de vin, surmontant une puissante masse de gypse. On observe, de plus, dans quelques coupes tranquilles, un passage continu, vers le haut, de ces formations aux termes inférieurs gréseux de l'Aptien, les grès phylliteux devenant les quartzites mouchetés et les marnes bariolées, les marnes vert-sombre de cet étage.

Ces remarques stratigraphiques indiquent déjà que le sommet de la série salifère englobe certainement le Néocomien. Mais des découvertes paléontologiques confirment ce point de vue.

En effet, jusqu'à présent, la série salifère n'avait livré, depuis l'Oued Tessa jusqu'à Bizerte, qu'un moule interne de tige d'*Equisetites* découvert à Djedaria et déterminé par P. Bertrand comme E. arenaceus *Bronn.* ([3]). Guidé par une remarque orale de J. Ph. Lefranc sur l'analogie de faciès existant entre les grès de la série salifère du Baouala et les grès à végétaux wealdiens du Sud tunisien et de Tripolitaine, j'ai pu découvrir, d'abord le long de la route Schuiggi à Mateur, une flore abondante à la surface des grès micacés. Par la suite les mêmes bancs fossilifères ont été trouvés aux environs immédiats de Mateur, au sommet des formations lagunaires ceinturant, à l'Ouest et au Sud, la boutonnière de l'Ichkeul; puis à 20 km à l'Est de Béja, au cœur du dôme du Béjaoua. D'autres gisements se rencontrent encore dans le diapir de Thibar, soit le long de la route d'Oued Zerga à Béja, soit entre Sidi Smaïl et Thibar. Enfin, à Fedj El Adoum et dans le Djebel Cheïd, près de Gafour, on compte une douzaine de niveaux fossilifères distincts.

Le fond de cette flore est formé par des conifères. D'autres familles s'y rencontrent, en particulier des *Equisetites* rappelant le moule de Djedaria mais guère mieux déterminable spécifiquement; ces empreintes peuvent s'identifier en réalité à bien des plantes appartenant à des étages différents.

L'étude de ces végétaux, poursuivie par M. E. Boureau, permet déjà, à propos d'un bois à structure bien conservée du Baouala, de fournir la précision suivante : « A la suite d'un premier examen, on peut affirmer qu'il s'agit d'un bois homoxylé à structure généralisée, donc surtout jurassique-crétacé et plus spécialement d'un bois du type *Protopodocarpoxylon*, par conséquent, dans l'état actuel de nos connaissances, toujours crétacé. »

Conclusions. — 1. Les formations argilo-gréseuses, partie supérieure de la série salifère de la zone des diapirs, étant anté-aptiennes et ayant livré une flore déjà crétacée, doivent bien, malgré leur similitude de faciès avec des niveaux triasiques d'Algérie ou de Tunisie orientale ([5]), être rapportées au Wealdien.

([5]) Ch. Gottis et P. Sainfeld, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1954, p. 262.

2. Les bancs contenant la flore wealdienne sont précisément les grès phylliteux bleu-vert ou lie de vin attribués soit aux grès bigarrés ([5]) soit au Keuper ([6]), mais toujours considérés comme des éléments très typiques de la série salifère tunisienne.

3. On notera enfin que ces faciès lagunaires et continentaux, englobant maintenant du Jurassique et du Crétacé inférieur, peuvent être considérés comme représentant, à l'Extrême-Nord de l'Afrique, l'équivalent saumâtre du « Continental intercalaire » saharien.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure tectonique du Jebel Haouanite (Haut-Atlas marocain oriental) et les accidents (« structure d'affaissement » et décoiffement) de sa bordure Nord.* Note de M. **Renaud du Dresnay**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Jebel Haouanite fait partie de la chaîne bordière nord du Haut-Atlas marocain oriental. Il s'étend d'Est en Ouest sur une longueur d'environ 20 km et sépare le domaine des Hauts Plateaux, au Nord, du socle primaire du Tamlelt, au Sud.

Sa base est formée de dolomies et de calcaires dolomitiques, débutant dans le Lias et montant très probablement dans le Dogger. Au-dessus viennent en discordance les grès du Continental intercalaire, puis les marnes cénomaniennes et les calcaires cénomanoturoniens.

La structure tectonique du J. Haouanite est, dans sa partie centrale, celle d'un anticlinal à large rayon de courbure, dont le flanc sud aurait disparu.

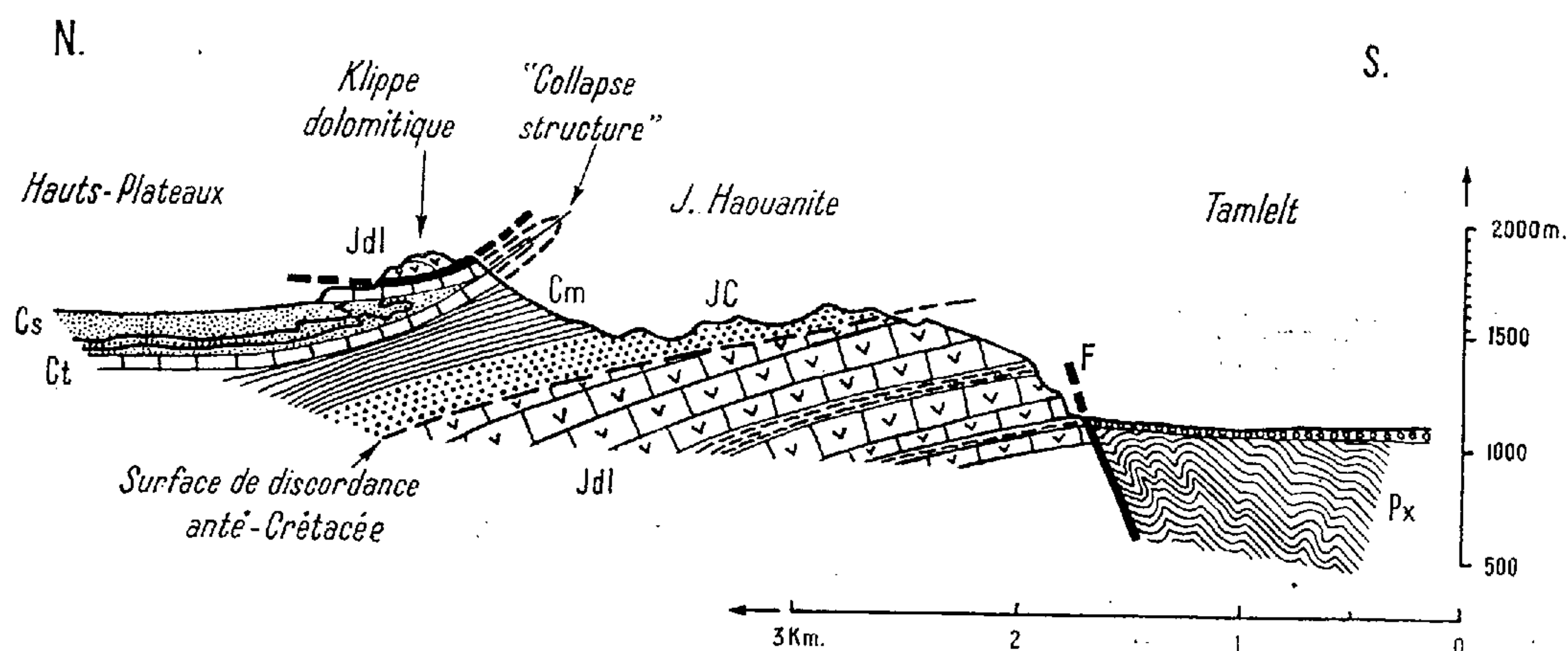
Mais, dans sa partie occidentale, en approchant du Jebel el Orak, le Dogger devenu ici marno-calcaire est, du côté sud, bordé d'une série d'accidents qui amènent parfois un léger recouvrement chevauchant des dolomies du Lias, décollées, sur le Dogger ou sur des horizons plus élevés. Cette tectonique est soulignée par la présence d'un noyau pincé de dolomie jurassique au milieu des schistes primaires fortement plissés et tectonisés, et qui forment le compartiment au Sud du Jebel Haouanite.

Enfin, le sommet du J. Haouanite est formé par la corniche calcaire turonienne, très légèrement plongeante vers le Nord; mais en de nombreux points, cette dalle se rebrousse sur elle-même et est recouverte, directement ou par l'intermédiaire de grès sénoniens, de copeaux ou de chapeaux de Turonien en position anormale : c'est le type des « structures d'affaissement » ou « collapse structures » décrites par J. V. Harrison et N. L. Falcon en Iran ([1]).

([6]) G. Castany, *Notice de la Carte géologique de la Tunisie au 1/500 000*, 1953.

([1]) *Quarter. J.*, London, 92, n° 365, 1936, p. 91.

Ces lambeaux retournés de la dalle turonienne sont eux-mêmes, en un point, surmontés à leur tour par une masse dolomitique assez déchiquetée, mesurant 1 km de long sur 0,5 de large, légèrement en contrebas de la crète sommitale, sur le flanc nord.



Coupe à travers le Jebel Haouanite.

Cs : Grès sénoniens, avec bancs calcaires à leur base; Ct : Dalle calcaire cénomano-turonienne Cm : Marnes cénomaniennes; JC : Grès rouges du Continental intercalaire; Jdl : Dolomies jurassiques, avec horizons rouges; Px : Schistes primaires indéterminés.

Si l'explication des « structures d'affaissement » de la corniche turonienne est plausible, la présence de ces dolomies, qui ne peuvent appartenir qu'au Jurassique situé en dessous sur le flanc sud, pose un problème plus délicat. Il est exclu qu'elles proviennent de la masse même du J. Haouanite, les dolomies qui la forment ayant été arasées par la surface discordante anté-crétacée, qui se trouve plus bas que le lambeau en question.

On peut donc supposer qu'elles appartenaient à un massif situé plus au Sud, à l'emplacement actuel de la plaine primaire du Tamlelt, et qu'elles en ont été détachées soit par gravité (décoiffement), soit pour une cause tectonique (chevauchement), ou plus probablement par combinaison de ces deux facteurs. Dans ce cas, ce massif, d'une altitude suffisamment élevée pour avoir permis de tels phénomènes, aurait été par la suite érodé, arasé, et peut-être effondré sur l'emplacement actuel des schistes primaires qui en seraient le noyau.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de formations du type dit « périglaciaire » en Algérie orientale.* Note de Mme **Jacqueline Beaujeu-Garnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

a. Dans l'Aurès. — Quand, en remontant la vallée de l'Oued El Abiod à travers l'Aurès, on traverse le Djebel el Krouma aux gorges de Tirha-

nimine, on peut faire sur le versant Nord de la montagne, immédiatement après le passage des gorges, les observations suivantes : l'aménagement de la piste avait provoqué, en octobre 1954, l'ouverture d'une dizaine de tranchées au pied même du Djebel; ces tranchées entaillaient profondément des matériaux meubles visiblement descendus de plus haut, sur la pente du Djebel el Krouma.

La deuxième tranchée montrait une grande loupe argileuse de 5 m de largeur, formée essentiellement de matériaux fins et bordée de matériel très anguleux, de tailles très diverses, formant des festons au bord des éléments fins. La sixième tranchée, sur la gauche également, offrait une coupe très nette de trois festons identiques à ceux que l'on attribue à la cryoturbation; ces trois festons avaient chacun à peu près 1 m de largeur et 40 cm de profondeur, ils étaient situés à 3 m au-dessous du niveau actuel du sol; on trouvait au même niveau des traces de cailloutis redressés et des petites poches argilo-sableuses, encadrées d'éléments anguleux plus grossiers. Les 3 m de débris situés au-dessus de ces festons étaient constitués par du matériel hétérogène ayant l'allure d'un simple éboulis de versant, sans caractéristiques particulières.

En plusieurs autres points, on a pu observer les faits suivants : loupes argileuses festonnées d'éléments plus grossiers, tri des matériaux, cailloutis anguleux dans des positions très fréquemment anormales s'il s'agissait d'un glissement de pente ordinaire, ces cailloutis étant très aplatis, longs et étroits. Toutes les fois que ces observations ont été faites, il faut souligner la couleur du matériel qui était gris blanc, et se différenciait remarquablement des formations sous-jacentes ou superficielles de teinte rougeâtre.

Ces formes peuvent être rapprochées de celles que l'on attribue généralement au climat dit « périglaciaire ».

On peut ajouter qu'elles se trouvent sur le versant septentrional, exposé au Nord-Ouest d'une grande ride montagneuse qui constitue, actuellement encore, une limite climatique importante en Algérie : sur le versant Sud existent les dernières oasis à palmiers productifs; sur le versant Nord, on trouve une végétation d'arbres à feuilles caduques. Le matériel local qui est constitué par des couches du Crétacé formé de petits bancs calcaires, étroits, séparés par d'épaisses couches marneuses, se montre particulièrement favorable, d'une part à la constitution d'éléments anguleux par gélivation du calcaire et, d'autre part, à la manifestation de la solifluction périglaciaire, étant donné le mélange des éléments durs et lubrifiants.

Sur le bord de la vallée de l'Oued qui forme la gorge, on a pu constater que ces formations de type périglaciaire, blanchâtres, ravinaient les cailloutis alluviaux rougeâtres jusqu'à 10 m environ au-dessus du lit actuel.

Les formations en question sont très limitées au voisinage du versant septentrional du Djebel el Krouma et cessent dès que l'on s'en éloigne.

b. En Kabylie. — Une recherche faite le long du chemin qui suit la crête depuis le col des Chênes jusqu'au col de Tirourda a montré, à l'occasion, des traces d'éléments périglaciaires dont la présence a, du reste, déjà été signalée en Kabylie.

Ces éléments sont surtout constitués par des petits festons de 20 à 30 cm de largeur et de 8 à 10 cm de profondeur; on les trouve surtout sur les pentes exposées au Nord-Ouest.

L'intensité du phénomène varie avec les roches du socle : quand le matériel est gneissique, avec intercalation de gros bancs durs, on a surtout des coulées de pierres éclatées très anguleuses; au contraire, les couches schisteuses avec intercalation d'argile noirâtre ou bien les couches de Trias, plus ou moins hétérogènes, mais renfermant du matériel argileux, se montrent particulièrement favorables à la formation de festons et au tri des éléments fins et anguleux. Très souvent les éléments de ces microfestons sont décolorés et ont des teintes gris jaunâtre; ainsi, 6,200 km avant le col de Tirourda, une cavité permettait de voir une coupe perpendiculaire à la pente et montrant un grand feston bien dessiné avec rebroussement terminal dans de l'argile blanchâtre.

Étant donné l'étroitesse de la crête et la forte pente des versants, les phénomènes « périglaciaires » typiques ne se rencontrent que sur des espaces réduits, dans des espèces de cuvettes ou sur des replats; partout ailleurs le glissement naturel, rapide sur les versants, n'a pas permis la constitution de telles formations, ou les a détruites depuis longtemps, si elles ont jamais existé. De toutes façons, vers l'aval, ces formes de détail sont bientôt interrompues par le glissement très rapide sur les pentes accélérées des gorges.

On peut supposer que les formations que l'on vient de décrire sont attribuables à un climat différent de l'actuel, sous lequel se forment surtout des coulées de pierres anguleuses et des éboulis de pente ordinaires sur les versants.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les relations entre certains gîtes filoniens d'uranium et la présence d'inclusions radioactives dans les roches encaissantes.* Note (*) de MM. **Marcel Roubault** et **Robert Coppens**, présentée par M. Charles Jacob.

Les travaux effectués en France au cours de ces dernières années par le Commissariat à l'Énergie atomique ont permis de localiser un certain nombre de gisements uranifères filoniens. Ces filons, au remplissage divers

(*) Séance du 7 mars 1955.

mais généralement à pechblende ([1]), sont tous encaissés dans des roches cristallines acides, granites ou granulites. Dès les premières découvertes, la question s'est posée de savoir si, indépendamment des anomalies de radioactivité décelées à l'aide du compteur de Geiger sur les affleurements filoniens eux-mêmes, il ne serait pas possible d'orienter les recherches minières par une étude systématique de la radioactivité des roches encaissantes. Dans cet esprit, dès 1951, des premières mesures de teneurs furent faites, transversalement aux filons observés, en particulier sur le gisement de pechblende de La Crouzille (Haute-Vienne); elles montrèrent une chute extrêmement brutale de la radioactivité au passage filon-éponte et pratiquement la radioactivité de la roche encaissante, mesurée à l'aide de compteurs de Geiger-Müller de prospection, se révéla très rapidement, et en première approximation, comparable au « mouvement propre » enregistré couramment dans le secteur.

Parallèlement à ces recherches localisées au contact immédiat des gîtes connus, d'autres études de même esprit étaient poursuivies à l'échelle régionale pour déterminer la présence d'éventuelles relations entre les zones de gîtes exploitables et la radioactivité moyenne des massifs voisins; à cet effet, des mesures de radioactivité au sol, accompagnées d'études de la radioactivité des roches elles-mêmes, furent entreprises aux sommets d'un réseau orthogonal de maille kilométrique dans quelques régions des Vosges, du Massif Central et de Bretagne. La radioactivité était alors généralement mesurée au compteur de Geiger, plus rarement à l'aide des plaques nucléaires ([2]); cette dernière méthode apparemment moins rapide, présente par contre le très grand intérêt de permettre, grâce au rayonnement α, la mise en évidence et la localisation d'inclusions uranifères ou thorifères.

L'observation, grâce à ces plaques, de quelques anomalies dans des roches communes du Sud de la Bretagne nous incita à reprendre par ce procédé l'étude des roches du gisement de La Crouzille; le résultat en fut la mise en évidence de l'activité faible mais cependant anormale des roches jusqu'alors considérées comme stériles et la constatation de la présence d'inclusions à forte radioactivité ([3]). La même observation, faite à proximité du gisement de La Chapelle Largeau (Deux-Sèvres), conduisit finalement à une étude méthodique des secteurs avoisinant plusieurs gisements connus, étude faite sur des échantillons dont l'origine exacte était inconnue de l'expérimentateur.

Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi qu'il suit :

([1]) M. Roubault, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 214.

([2]) R. Coppens, *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 73, 1949, p. 217-321 et *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 724.

([3]) R. Coppens, *Rapport C. E. A.*, inédit, janvier 1953.

1° A l'Écarpière, près de Clisson (Vendée), le nombre de rayons émis par centimètre carré et par seconde, mesurée aux sommets du quadrillage Lambert de la carte au 1/80 000e est compris entre 0,56 et 5,74.10^{-3}. Les courbes d'égale activité ont permis de dessiner un allongement très net qui se superpose exactement à celui du filon uranifère connu en profondeur.

2° A Hautegente (Vendée), la même méthode utilisée avec un réseau à maille de 200 m a permis de déterminer une zone à forte activité qui se superpose également à une zone uranifère connue par travaux de recherche minière.

3° Des observations comparables ont été faites sur des roches provenant de sondages (l'Écarpière). La mesure des faibles activités α et l'observation des inclusions contenues dans des roches apparemment stériles permet l'établissement de courbes qui se superposent de façon étroite aux courbes d'enregistrement de l'activité γ mesurée au compteur.

Sans attendre le résultat de nouvelles mesures actuellement en cours sur des roches de gisements limousins, on peut donc dès maintenant conclure :

1. Il paraît exister une relation de cause à effet entre l'existence de certains remplissages filoniens uranifères et la présence d'inclusions très fines hautement radioactives (probablement de la pechblende), éparses dans des roches parfois éloignées du filon minéralisé, à des distances pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres.

2. Sur un plan très général, les observations faites montrent dans un cas précis — et qui de prime abord paraissait être un remplissage filonien du type *per ascensum* le plus classique — (type zoné à quartz et fluorine avec pechblende disséminée), que la concentration de l'uranium ne paraît pas indépendante de mouvements de matière dans les roches encaissantes, et ceci même à des distances importantes.

Il serait certes très prématuré d'affirmer que l'idée d'une genèse par venue hydrothermale profonde doit être abandonnée au profit d'une genèse par concentration ou « secrétion » latérale, d'autant plus que l'uranium a peut-être au contraire « diffusé » à partir du remplissage filonien; la question n'en est pas moins nettement posée.

MÉTALLOGÉNIE. — *Sur l'origine du minerai de zinc d'Alby-Fontbonne (Gard).*
Note de M. **André Bernard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les nombreuses formations minéralisées rencontrées dans le département du Gard peuvent être, dans l'ensemble, réparties en deux grands types de gisements : les uns sont situés dans le socle hercynien de la partie méridionale des Cévennes et les autres, dans la couverture sédimentaire dont les terrains s'étendent du Lias au Séquanien.

Parmi ces derniers, un type est particulièrement fréquent : dans une série

de marnes noires bitumineuses, triasiques, des horizons dolomitiques sont imprégnés de sulfures : blende et pyrite essentiellement, galène à l'état accessoire. Ancienne mine du Soulier, mine de l'Espinette (Concession de Cendras), gisement de Saint-Jean du Pin, gisement du Pradinas, mine de Saint-Félix de Paillères, mine Roman (Concession de Valensole), gisement d'Alby-Fontbonne (Concession des Malines). Tous appartiennent au groupe des gîtes dits téléthermaux, susceptibles d'une interprétation génétique par reprise hydrothermale secondaire ([1]). Le minerai de la couche II d'Alby-Fontbonne est choisi ici comme exemple de ces formations.

1. *Pétrographie du gisement.* — Ici l'horizon minéralisé se trouve à la base de la série des marnes noires du Trias supérieur ([2]), où alternent des lits fins de marnes dolomitiques et de dolomies argileuses. Les marnes dolomitiques présentent les caractères suivants : 41,8 % de carbonates, 52,2 % de minéraux phylliteux, 6 % de corps insolubles. L'analyse de la phase argileuse aux rayons X montre l'illite très prédominante sur la kaolinite. Le pH de cette phase est 7,15.

Les dolomies argileuses, gris noirâtres, présentent microscopiquement un litage extrêmement fin (2 mm) de dolomie pure et claire associée à des lits de dolomie fortement pigmentée par des matières organiques et des hydroxydes ferriques. Le grain moyen de cette roche est très fin (80 μ en moyenne).

La présence de gypse, les caractères des dolomies argileuses [dolomies de précipitation immédiate ([3])], l'association aux marnes noires bitumineuses évoquent un milieu lagunaire, tendant vers la sursalure, de type pénésalin ([4]). L'association illite-dolomite est ici caractéristique d'un milieu de sédimentation riche en cations, de pH légèrement basique ([5]), et les matières organiques lui donnent un caractère réducteur (rH négatif).

2. *Étude de la minéralisation.* — La minéralisation sulfurée présente une texture primaire facile à individualiser. La Blende est, tantôt en petits grains interstitiels entre les cristaux de Dolomite, tantôt en concrétionnements et rubannements de schalenblende liés à des géodes, concordants avec le litage des dolomies argileuses. La structure de la schalenblende, révélée par attaques chimiques est celle de la Blende et non de la Wurtzite (donc, pH de formation légèrement basique en pleine concordance avec celui de la phase argileuse). La pyrite se présente, soit en petits grains (quelques μ de plus grande dimension), interstitiels entre les cristaux de dolomite, généralement associés à la

---

([1]) J. GEFFROY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, I, 1951.
([2]) F. FOGLIERINI, Rapport inédit, Société Penarroya.
([3]) F. J. PETTIJOHN, *Sedimentary Rocks*, New-York, 1948.
([4]) L. L. SLOSS, *Jour. of sedim. Petrology*, 23, 1953, p. 143-161.
([5]) G. MILLOT, *Géologie appliquée et Prospection minière*, II, 1949, nos 2, 3, 4.

blende, soit en zônes pyriteuses pures, bien individualisées. La galène enfin est associée aux rubannements de schalenblende, parfois en zônes concentriques et discontinues.

Le plus souvent les géodes sont tapissées par des cristaux de blende qui constitue apparemment la phase sulfurée terminale. Mais il n'est pas possible d'établir une séquence paragénétique bien définie, en raison du nombre des récurrences si fréquentes dans ces minéralisations à schalenblende. Celle-ci ne présente que peu de gangue associée, si ce n'est une imprégnation très discrète de barytine et de quartz (petits prismes bipyramidés) dans les dolomies argileuses encaissant les zones à schalenblende. Parfois enfin, on rencontre des remplissages géodiques de barytine en gros cristaux, associés à la dolomite secondaire (recristallisée). Enfin, fait important, le plus souvent les rubanements de la minéralisation suivent dans le détail le litage des dolomies argileuses encaissantes.

3. *Hypothèse proposée.* — Cette minéralisation est bien du type téléthermal; cependant la structure en couches normalement stratifiées du gisement, l'absence dans l'état actuel des connaissances de faille minéralisatrice associée, la texture et la structure du minerai, conduisent à la considérer comme syngénétique.

La similitude des caractères des eaux lagunaires, précédemment définis, et des solutions minéralisantes téléthermales est particulièrement remarquable. L'étude pétrographique et chalcographique permet de définir les premiers : pH (argiles, schalenblende), rH (matières organiques bitumineuses), richesse en chlorures, en CO_2 (précipitation dolomitique) et en cations alcalins. Les derniers sont connus par l'étude des inclusions des sulfures [inclusions hydrosalines ([6])]. Le rôle des chlorures, des carbonates et des bicarbonates, invoqué dans le phénomène de reprise hydrothermale secondaire, s'explique facilement dans cette hypothèse. Enfin, des études récentes sur la géochimie du soufre et des métaux lourds ([7]), ([8]) viennent à l'appui de cette idée.

Indépendamment d'arguments stratigraphiques, paléogéographiques et géochimiques, la seule étude pétrographique et chalcographique de ces formations minéralisées justifie l'hypothèse d'une mise en place par voie sédimentaire du minerai d'Alby-Fontbonne; l'influence télémagmatique (directe ou par reprise hydrothermale secondaire) semble en l'occurence inexistante.

([6]) F. G. Smith, *Econ. Geol.*, 49, nº 2, 1954.

([7]) K. Sugawara, T. Koyama et A. Kozama, *J. Earth Sciences*, Nagoya University, 1, 1953, nº 1, p. 17 à 23.

([8]) W. C. Krumbein et R. H. Garrels, *J. Geology*, 60, nº 1, 1952.

HYDRODYNAMIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Étude de la formation des rides de sable.* Note de M. **Pierre de Félice**, présentée par M. Charles Maurain.

Les rides de sable, ondulations régulièrement espacées — l'espacement pouvant varier de 4 à 20 cm environ — sont très fréquentes sur les dunes après un vent même moyen. On n'a pas donné jusqu'ici, de leur formation, une explication satisfaisante.

On rencontre souvent sur les dunes des zones ridées contiguës à des zones non ridées, la transition étant très brusque. Or dans les deux cas le soulèvement du sable est apparemment le même. Cela m'a conduit à chercher à mettre en évidence une différence dans la répartition verticale du vent.

1° *Dispositif expérimental.* — Six anémomètres à fil chaud horizontal sont disposés dans un plan vertical perpendiculaire au vent. Chaque fil chaud constitue la quatrième résistance d'un pont de Wheatstone (*fig.* 1).

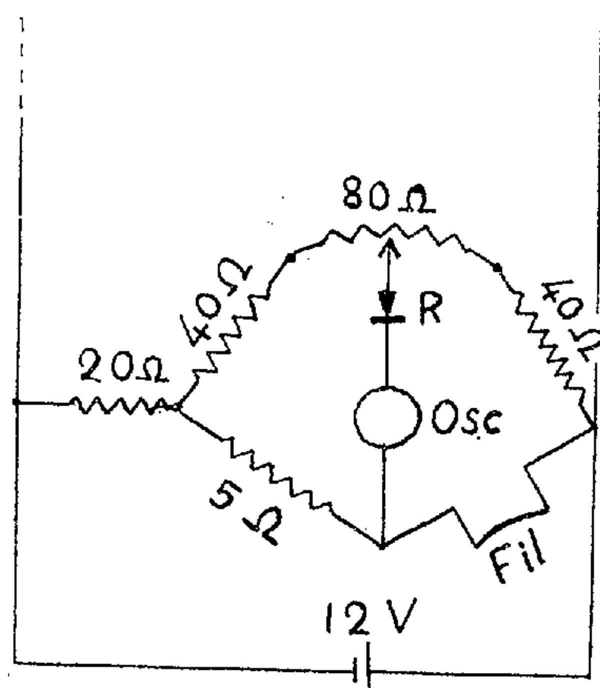


Fig. 1. — Schéma de l'alimentation d'un des fils chauds.

Dans la diagonale du pont, en série avec l'oscillographe enregistreur qui a un temps de réponse de l'ordre de 1/100e de seconde, j'ai placé un redresseur au germanium, fonctionnant en résistance variable ce qui permet d'avoir une courbe d'étalonnage qui, si l'on porte en abscisse la déviation de l'oscillographe en millimètres, et en ordonnée la vitesse, est voisine d'une droite. Le germanium protège l'oscillographe en cas de rupture du fil chaud, sa résistance devenant très grande pour une tension inverse. L'étalonnage se fait dans une soufflerie par comparaison avec un tube de Pitot. Les six oscillographes sont placés dans un enregistreur photographique. La vitesse de déroulement choisie du papier photographique est de l'ordre de 2 cm/s. Les six courbes permettent de construire le profil des vitesses à chaque instant.

2° *Résultats.* — J'ai été surpris de trouver des différences si nettes entre les deux situations.

a. Suivant qu'il y a ou non formation de rides on obtient des profils de vitesses s'écartant notablement l'un de l'autre. Alors qu'au-dessus d'une zone sans rides, le profil, de forme classique, a toujours sa concavité tournée vers les z positifs (*fig.* 2), le profil des vitesses au-dessus d'une zone où les rides sont en formation (*fig.* 3) présente un palier entre les hauteurs 0,7 et 1,5 cm environ, où la vitesse ne croît pas avec la hauteur.

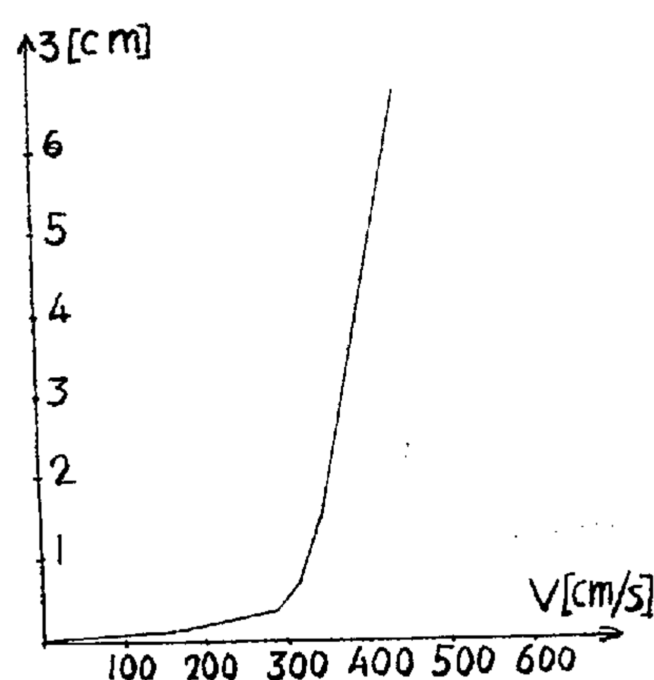


Fig. 2.

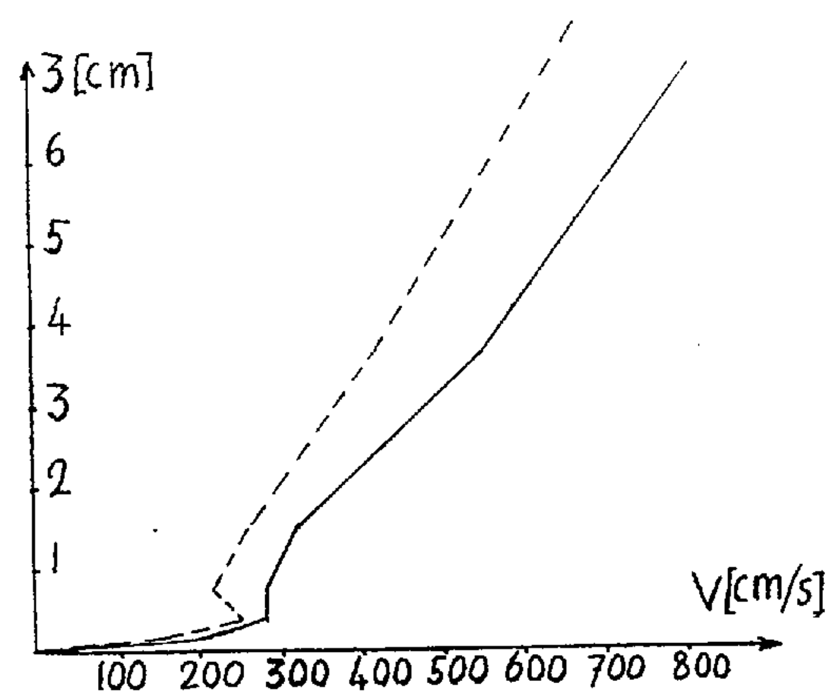


Fig. 3.

Fig. 2. — Répartition de la vitesse au-dessus d'une surface non ridée.

Fig. 3. — Répartition de la vitesse au-dessus d'une surface où les rides sont en formation. Deux cas possibles ont été représentés.

On observe même parfois un minimum de vitesse vers 1 cm. Ce profil des vitesses ne semble avoir encore jamais été signalé. Il est très différent du profil de couche limite généralement admis.

b. Il y a également une différence très nette dans l'aspect des courbes d'enregistrement :

L'amplitude des variations rapides est beaucoup plus grande dans le cas où il n'y a pas de rides (*fig.* 4). En outre, dans le cas où il se forme des

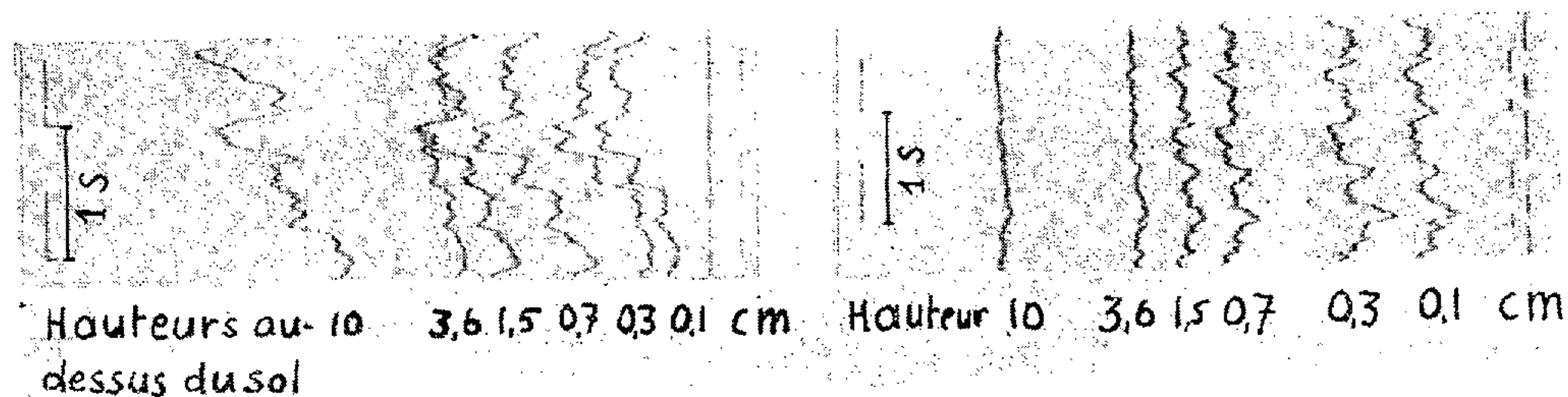


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 4. — Enregistrement au-dessus d'une zone non ridée.

Fig. 5. — Enregistrement au-dessus d'une zone où les rides sont en formation.

rides (*fig.* 5) ces variations rapides ont une très faible amplitude au-dessous de 1,5 cm.

Je cherche maintenant à explorer plus en détail la région intéressante située entre le sol et 1,5 cm de hauteur, ceci dans la nature et au laboratoire. J'espère pouvoir faire une théorie de la formation des rides de sable sous l'effet du vent grâce à ces résultats.

PALÉONTOLOGIE. — *Présence de deux espèces éteintes de Rongeurs Cricetinés dans les brèches ossifères villafranciennes de Sète.* Note de M. **Louis Thaler**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur la côte rocheuse de Sète se trouvent des grottes anciennes démantelées par la mer actuelle. Ces grottes contiennent une brèche ossifère à ciment stalagmitique, découverte récemment par P. Ellenberger qui m'en a confié l'étude ([1]). Les moyens mis à ma disposition par le C. N. R. S. m'ont permis d'en entreprendre l'exploitation systématique. On y trouve principalement des Rongeurs et des Insectivores. Les quelques débris de gros Mammifères que l'on y rencontre proviennent de Ruminants et d'un Cheval. J'en ai aussi extrait de rares restes d'Oiseau.

En ce qui concerne les seuls Rongeurs, on trouve en abondance trois formes déjà reconnues, appartenant aux genres *Apodemus*, *Mimomys* et *Eliomys* ([2]). Il faut y ajouter deux espèces disparues appartenant aux genres *Ruscinomys* (Depéret) et *Cricetus* (Leske), dont la brèche de Sète vient de me fournir les restes. Ces deux Rongeurs de la sous-famille des *Cricetinæ* font l'objet de la présente Note.

1° *Ruscinomys europaeus* Depéret (*fig.* A et B). — Le genre et l'espèce furent décrits en 1890, d'après un fragment d'hémi-mandibule droite provenant du Pliocène du Roussillon ([3]). Des dents isolées récoltées dans le même gisement, puis dans une brèche inédite récemment découverte par M. Marcelin près de Nîmes, ont été transmises à M. S. Schaub qui a ainsi pu reprendre l'étude de ce genre ([4]) et a décrit pour la première fois une molaire supérieure.

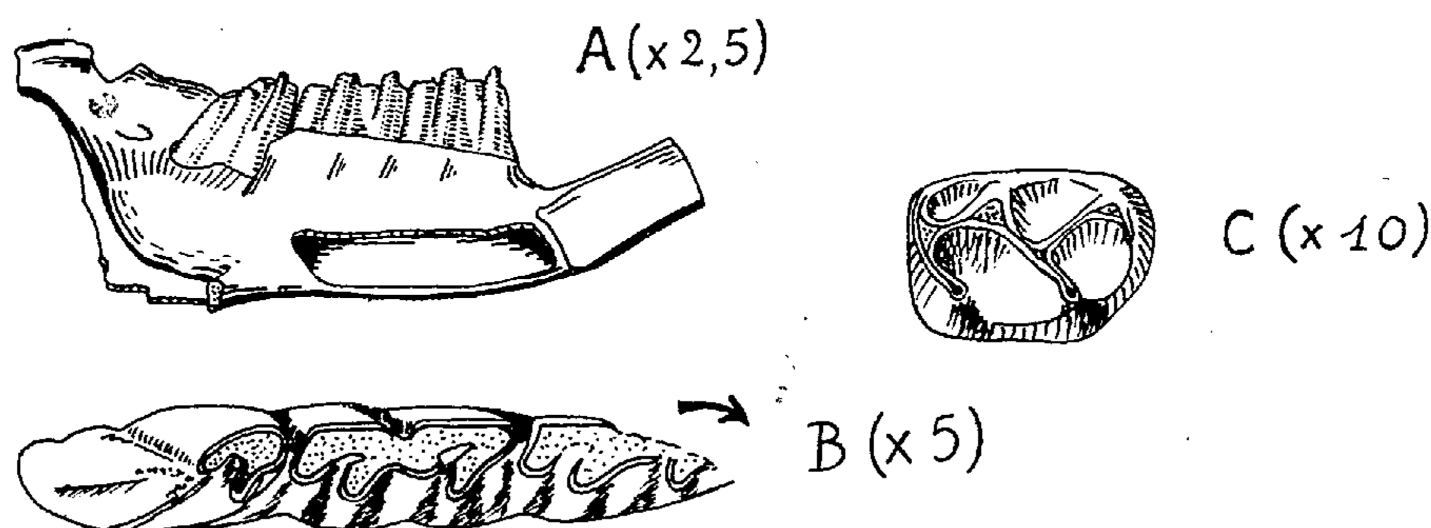
Connu dans deux gisements seulement par des pièces très incomplètes, ce Rongeur restait très rare et mal connu. Or la brèche de Sète paraît en recéler des restes relativement abondants. J'en possède déjà deux hémi-mandibules, ainsi que 12 molaires isolées, inférieures et supérieures,

---

([1]) P. Ellenberger, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, 1953, p. 85.
([2]) M. Friant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 730.
([3]) C. Depéret, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, *Paléontologie*, 3, 1890.
([4]) H. Stehlin et S. Schaub, *Die Trigonodontie der simplicidentaten Nager*, 1951.

présentant divers stades d'usure. D'autres pièces sont en cours de dégagement.

Ruscinomys apparaît comme un Rongeur remarquable. La branche montante, peu développée, de la mandibule ne forme avec la branche horizontale qu'un angle peu marqué, de telle sorte que le niveau du condyle est à peine plus élevé que le bord supérieur de la rangée de molaires. Le diastème est très court. La rangée des dents jugales est très longue par rapport aux autres éléments de la mandibule. L'incisive inférieure est peu courbée. L'apophyse coronoïde semble manquer. Au total, la mandibule présente un aspect inhabituel chez les Rongeurs myomorphes.



De la denture usée dont il disposait, Ch. Depéret n'avait pu dégager des caractères lui permettant de classer le genre *Ruscinomys* dans une famille connue. G. G. Simpson le relègue encore dans les *Myomorpha incertæ sedis* ([5]). Mais si l'on examine des molaires inférieures pas trop « âgées », on reconnaît aisément que le contour de la table d'usure se dessine suivant le « plan cricétin ». Il est raisonnable de ranger *Ruscinomys* dans la sous-famille des *Cricetinæ* (terme de G. G. Simpson qui correspond aux *Cricetidæ* de S. Schaub).

2° *Cricetus* sp. (*fig.* C). — Le gisement de Sète a fourni deux dents identiques (secondes molaires inférieures droites) provenant d'un Rongeur très proche de l'actuel Hamster (*Cricetus cricetus* L.). Ces dents possèdent un cingulum antéroexterne plus développé du côté lingual. Elles sont proportionnellement un peu plus courtes et, par suite, dans leur ensemble plus carrées.

Du gisement qui a fourni le premier *Ruscinomys*, Ch. Depéret a décrit *Cricetus angustidens* ([3]). Mais d'après la diagnose, le fossile ici considéré semble différer de cette espèce.

Conclusion. — La présence du genre éteint *Ruscinomys* dans les anciennes

([5]) *Classification of Mammals*, 1945, p. 93.

grottes de Sète tend à faire attribuer une grande ancienneté à la brèche qui les remplit. L'ancienneté du gisement est encore soulignée par la présence d'un *Cricetus*, proche, mais distinct, du *C. cricetus* que l'on connaît dans la nature actuelle et le Quaternaire récent de Montmorency. On ne saurait cependant conclure que le remplissage des grottes de Sète s'est produit au Pliocène *sensu stricto*, comme le dépôt des limons roussillonnais du Serrat d'en Vacquer où fut trouvé le premier *Ruscinomys*. En effet la présence d'un Cheval (*Equus* cf. *robustus* selon G. Astre) donne au gisement de Sète un cachet typiquement quaternaire. Enfin l'association faunique comporte *Mimomys pliocænicus* (décrit par F. Major au Val d'Arno), Rongeur qui caractérise strictement en Angleterre, selon M. A. C. Hinton (6), la courte période du Norwich Crag et que l'on retrouve dans divers gisements villafranciens typiques comme celui de Saint-Vallier (7).

Les gisements stratifiés (Perrier, Saint-Vallier, etc.) ne nous apportent qu'une connaissance assez limitée des éléments de la petite faune du Villafrancien. On peut espérer que l'étude de la brèche de Sète permettra de combler largement cette lacune.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides aminés libres, les acides aminés des peptides et des protéines dans les feuilles de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger*. Note de Mlle **Marie-Louise Champigny**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude des acides aminés libres, des acides aminés résultant de l'hydrolyse des peptides et des protéines des feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger a permis d'identifier une quinzaine d'aminoacides. Tous ceux qui sont présents dans les protéines ne se retrouvent pas à l'état libre. Par contre, certains, présents à l'état libre et dans les peptides, ne sont pas dans les protéines.

J'ai décrit précédemment (1) les variations des différentes formes de substances azotées dans les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger selon leur état de développement (feuilles jeunes, adultes ou sénescentes).

Les feuilles ont été prélevées après la période de protéogénèse dominante (jour), ou bien après la protéolyse dominante (nuit).

Cette étude a été suivie de la détermination de la nature des acides aminés

(6) *Ann. Soc. Géol. du Nord*, 73, 1953, p. 170.

(7) J. Viret, *Nouv. Arch. Mus. Hist. Nat. Lyon*, 1954, n° 4.

(1) Communication au VIIIe Congrès International de Botanique, 1954 (sous-section Phys. Nutr., Métabolisme azoté).

présents dans les feuilles à l'état libre et des acides aminés entrant dans la composition des polypeptides et des protéines, et libérés après hydrolyse.

En vue de cette recherche, des feuilles adultes, prélevées l'après-midi, sont fixées dans l'alcool à 95° à l'ébullition. La fraction azotée soluble, obtenue après extraction hydro-alcoolique, puis élimination de l'alcool, est déminéralisée par absorption des cations sur une colonne de permutite C_{30}. Les protéines et les peptides sont hydrolysés par HCl 6 N à 100° C en tubes scellés.

La chromatographie bidimensionnelle sur papier, utilisant comme systèmes solvants, d'une part le phénol ammoniacal, puis le mélange collidine-lutidine, d'autre part le phénol ammoniacal puis le mélange butanol-acide acétique, permet de séparer les différents acides aminés. Les chromatogrammes sont toujours faits en utilisant une quantité d'extrait telle que la quantité d'acides aminés totaux soit la plus élevée possible, tout en restant compatible avec une bonne séparation des acides aminés dont la teneur est la plus élevée.

La teneur des extraits en azote aminé total est très voisine dans tous les cas.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

	Acides aminés libres.	Hydrolyse des peptides.	Hydrolyse des protéines.
Acide aspartique	+	+	+
Acide glutamique	+	+	+
Sérine	+	+	+
Glycocolle	+	+	+
Thréonine	+	+	+
Alanine	+	+	+
Acide γ-aminobutyrique	+	+	
β-Alanine		+	
Valine	+	+	+
Leucines	+	+	+
Tyrosine	+	+	+
Phénylalanine	+		+
Proline		+	+
Hydroxyproline		+	+
Histidine		+	+
Arginine			+
Inconnu 1	+		
Inconnu 2	+		+

Sur les 13 spots révélés jusqu'à présent dans les extraits de substances solubles, 11 ont été caractérisés. Deux substances n'ont pas été identifiées. L'une, en assez grande quantité, se trouve toujours sur les chromatogrammes au voisinage de l'alanine (inconnue 1, indépendante de

la glutamine). L'autre substance reste auprès de l'acide aspartique (inconnue 2).

La nature des 14 acides aminés résultant de l'hydrolyse des peptides a pu être déterminée. Après l'hydrolyse des protéines, 14 acides ont été identifiés. Un 15e spot correspond à la substance « inconnue 2 » de la fraction soluble.

On peut remarquer, en outre, que la substance « inconnue 1 » n'existe qu'à l'état libre. Par contre, l'acide γ-amino butyrique est présent à la fois à l'état libre et dans les peptides, mais on ne le retrouve pas dans les protéines. La β-alanine n'a été trouvée que dans les hydrolysats de peptides. Il se peut que ces trois substances, acide γ-amino-butyrique, β-alanine et « inconnue 1 » soient des intermédiaires dans la synthèse d'autres acides aminés ou de peptides comme l'ont supposé F. C. Steward et J. E. Thompson [2] pour l'acide γ-amino-butyrique, et A. I. Virtanen [3] pour la β-alanine.

Tous les amino-acides obtenus après l'hydrolyse des peptides et des protéines ne se retrouvent pas à l'état libre. Parmi les amino-acides libres en effet, il n'a été décelé aucune trace des acides aminés à noyau pyrrolique ou indolique, tels que proline, hydroxyproline et histidine qui, par contre, se trouvent dans les hydrolysats des protéines. De plus, de très petites quantités de tyrosine et de phénylalanine sont seulement présents à l'état libre. Il est permis de penser que la synthèse de ces amino-acides est plus lente dans les feuilles que celle des autres amino-acides.

Ces résultats seront ultérieurement complétés par l'étude quantitative des rapports des amino-acides présents à l'état libre, ainsi que dans les polypeptides et les protéines des feuilles.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Courbes de croissance, de nécrose et de rendement des plantules de* Cuscuta gronovii *Willd. cultivées sur sable mouillé à l'eau distillée.* Note de Mme **Josette Tronchet**, présentée par M. Raoul Combes.

Pour les courbes sigmoïdes de croissance totale, le coefficient K est sensiblement égal à 0,3 dans les conditions de nos expériences. Les courbes de nécrose sont également du type sigmoïde. Les courbes de croissance du troisième type (longueur de la partie vivante) présentent une *branche descendante* succédant à la branche montante normale.

Les plantules sont cultivées à la lumière blanche diffuse dans des conditions déterminées de température et d'humidité sur sable pur (sable de Fontainebleau lavé aux acides) mouillé à l'eau distillée.

Nous avons tracé de nombreuses courbes exprimant les variations de la

---

(2) *Annual Review of Plant Physiology*, 1, 1950, p. 233-259.
(3) *Nature*, 142, 1938, p. 674.

longueur totale de la plantule en fonction du temps, depuis l'émergence hors de la graine jusqu'à la fin de la vie libre (sans mise en hôte). Dans les conditions de nos expériences nous obtenons des courbes remarquablement semblables et du type sigmoïde (*fig.* 1, courbe en traits interrompus). De telles courbes expriment le fait que la vitesse de croissance augmente jusqu'à une valeur maximale, puis décroît jusqu'à devenir nulle. Nous avons cherché pour un grand nombre de ces courbes à appliquer la formule de Robertson : $\log[x/(A-x)] = K(t-t_1)$ dans laquelle A est la longueur maximale atteinte par la plantule, t_1 le temps auquel elle atteint la longueur A/2 et x, une longueur correspondant à un temps quelconque t [1]. Nous avons déterminé la constante K pour des valeurs connues de x et de t dans un grand nombre de nos courbes empiriques et nous lui avons trouvé une valeur moyenne très voisine de 0,3. La formule de Robertson pour les plantules de *Cuscuta gronovii* (à 19° et en atmosphère saturée d'humidité) serait donc

$$\log\frac{x}{A-x} = 0{,}3(t-t_1). \qquad (1)$$

Nous donnons dans la figure 1 (trait plein) la courbe théorique construite suivant la formule (1) pour une observation dans laquelle $A = 168$ mm et $t_1 = 4$, ainsi que la courbe de croissance obtenue empiriquement (traits interrompus). Nous voyons que l'accord entre les deux courbes est très satisfaisant et qu'ainsi la formule (1) paraît représenter assez exactement la croissance de *C. gronovii* sans apport de substances nutritives et dans nos conditions de culture.

Cependant, dans le cas des plantules de *Cuscuta*, de telles courbes ne rendent qu'imparfaitement compte du développement réel. En effet, en même temps que se produit la croissance en longueur et que s'édifient de nouveaux tissus, les parties les plus anciennes se dessèchent, se vident de leur substance, et la longueur de la zone morte augmente peu à peu. Nous avons tracé dans la figure 2 en traits pleins la courbe sigmoïde de la longueur totale et en traits interrompus les variations de longueur de la partie nécrosée de la même plantule. La limite entre les zones nouvellement nécrosées et la partie vivante étant souvent difficile à discerner, les courbes sont parfois moins régulières.

Nous remarquons que cette courbe est encore du type sigmoïde, c'est-à-dire que, comme la vitesse de croissance, la vitesse de nécrose croît jusqu'à une valeur maximale puis se ralentit jusqu'à devenir nulle. A cette *courbe de nécrose* correspond un coefficient K dont la valeur est la même que pour la courbe de croissance ou légèrement supérieure. Il y a toujours un décalage dans le temps

(1) FAURÉ-FREMIET, *Cinétique du développement*, Presses Universitaires de France, 1925, p. 220-313.

entre les deux courbes, la nécrose ne commençant que 48 à 96 h après le début de la croissance. La longueur totale de la partie nécrosée n'atteint pas toujours la longueur maximale de la plantule. Il peut en effet subsister à l'extrémité distale de la tige filamenteuse desséchée une zone vivante susceptible de survivre plusieurs jours et même plusieurs semaines.

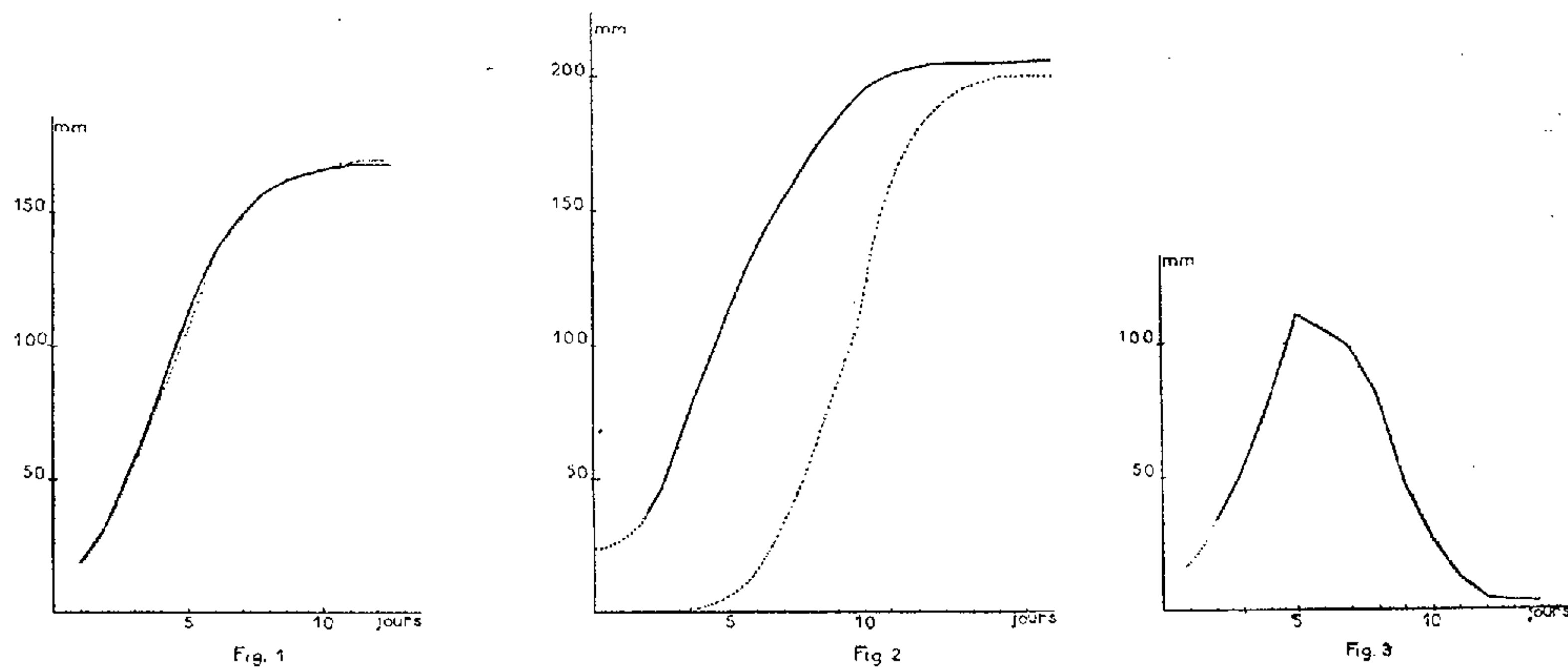


Fig. 1. — Courbes de croissance en fonction du temps : *en trait plein*, courbe théorique construite suivant la formule $\log x/(168 - x) = 0{,}3\,(t - 4)$; *en traits interrompus*, courbe empirique (observation 251).

Fig. 2. — *En trait plein*, courbe de la longueur totale de la plantule en fonction du temps; *en traits pointillés*, courbe de la longueur de la partie nécrosée pour la même plantule.

Fig. 3. — Courbe de la longueur totale de la partie vivante.

La courbe de la figure 3 représente les variations de longueur de cette seule *partie vivante* en fonction du temps; elle atteint rapidement un maximum — vers le cinquième jour — puis décroît lentement sans devenir nulle. Une telle courbe peut également être considérée comme une courbe de rendement (de Mitscherlich) en fonction du temps. D'autres cultures, effectuées sur sable mouillé de diverses solutions nutritives, nous permettront sans doute de déterminer dans quelle mesure la période de vie libre de ces plantes parasites peut être influencée par un apport de matières nutritives. Remarquons ici que, même cultivées sur sol complet, toutes les plantules de *Cuscuta* présentent cette particularité de croître par la partie distale tandis que la zone proximale se détruit.

D'un point de vue plus général, cette dernière courbe nous paraît intéressante du fait qu'elle représente un cas où une *courbe de croissance comporte une branche descendante*, alors que d'ordinaire, comme l'indique Roussopoulos (2) « la courbe de croissance doit s'arrêter avant que la branche descendante soit atteinte (ou cette dernière à peine atteinte) ».

(2) *Ann. Inst. agr.*, 1950.

CARYOLOGIE. — *Remarques sur le caryotype de quelques espèces méditerranéennes au Hoggar*. Note (*) de M. **Pierre Quézel**, transmise par M. Louis Emberger.

Grâce à une mission de l'Institut de Recherches Sahariennes de l'Université d'Alger, j'ai eu l'occasion de séjourner, en automne 1953, dans le Hoggar. Nous voudrions donner ici un premier aperçu des résultats d'une enquête caryologique faite sur la flore de cette région.

Seule la flore méditerranéenne, résiduelle sur ce massif, sera abordée ici. En effet, d'assez nombreuses espèces traduisant d'indiscutables affinités avec la flore de l'Afrique du Nord Tellienne se rencontrent encore, çà et là, dans les ravins et les lits d'oueds de la région supérieure. Cette flore, actuellement très localisée sur les sommets, et, semble-t-il, en voie d'extinction, ne peut être expliquée que par une immigration jusqu'au Hoggar et même au Tibesti, à la faveur des périodes pluviales quaternaires. Il est d'autre part remarquable que les taxa méditerranéens présentent ici une tendance très marquée à l'endémisme. Il était intéressant d'en préciser les nombres chromosomiques.

Voici les résultats des investigations sur quelques espèces :

	n.
Atriplex halimus L. var. *hastulata* Maire	36
Chenopodium vulvaria L. var. *incisum* Maire	18
Lavandula Antineæ Maire	24
Verbascum dentifolium Murbeck	32
Senecio hoggariensis Batt. et Trab.	30
Cupressus Dupreziana A. Camus	11
Myrtus Nivellei Batt. et Trab	11
Ballota hirsuta Benth var. *saharæ* Diels	11
Moricandia arvensis (L.) DC. ssp. *garamantum* Maire	12
Astragalus cruciatus Link. var. *garamantum* Maire	8
Centaurea Foucauldiana Maire	8
Erigeron trilobus (Dec.) Boiss	9

Bien qu'incomplète, cette liste est intéressante à plusieurs points de vue :

Un trait remarquable est l'abondance des types polyploïdes. En effet, *Atriplex halimus*, dans sa variété endémique centro-saharienne *hastulata*, représente une variété octoploïde de cette espèce ($n = 9$ chez des échantillons des environs d'Alger) largement répandue sur tout le pourtour méditerranéen; *Chenopodium vulvaria*, lui aussi dans sa variété endémique centro-saharienne, constitue un type tétraploïde de cette espèce [1].

(*) Séance du 7 mars 1955.

[1] *Cf.* Winge, *C. R. tr. lab.*, Carlsberg, 13, 1917, p. 131.

Lavandula Antineæ possède 24 chromosomes, alors que l'espèce planitiaire dont elle est affine, *L. stricta*, n'en possède que 12. *Verbascum dentifolium* est lui aussi un tétraploïde vis-à-vis des autres espèces affines de ce genre : *V. Chaixii*, *V. lychnitis* ($n = 16$) (²). *Senecio hoggarensis*, endémique voisin de *S. vulgaris* constitue vis-à-vis de ce dernier, un type triploïde (³).

Les autres types méditerranéens que nous avons pu étudier et qui ne nous ont pas montré de polyploïdie sont constitués, soit par des phanérophytes, soit par des hémicryptophytes dont l'aire de répartition, par opposition aux autres espèces examinées (*Chenopodium*, *Verbascum*, *Senecio*), est, encore à l'heure actuelle, sensiblement continue, depuis le Tell algérien jusqu'au Sahara central.

Les phanérophytes sont : *Cupressus Dupreziana*, *Myrtus Nivellei* et *Ballota hirsuta* var. *Sahariensis*. Ils représentent des types très peu plastiques (sauf *Ballota*) dont la différenciation spécifique date certainement au moins des premières périodes pluviales. Les hémicryptophytes sont constitués par des races locales des polymorphes *Moricandia arvensis* et *Astragalus cruciatus*.

Enfin, *Centaurea Foucauldiana* et *Erigeron trilobus* sont, au contraire, des types archaïques à nombre chromosomique de base faible, appartenant sans doute à l'élément orophile autochtone. *Centaurea Foucauldiana*, en effet, n'a quelque affinité qu'avec *C. Touggourensis* des Aurès, et *Erigeron trilobus* se rencontre, rappelons-le, sur l'Anti-Atlas, le Tibesti et le Sinaï. C'est également dans ce groupe qu'il faut ranger *Pentzia Monodiana*, endémique des sommets du Sahara central, et dont le nombre chromosomique $n = 9$.

Certes, il est difficile de tirer des conclusions définitives de ces quelques observations. Toutefois, soulignons-le, la flore méditerranéenne n'est représentée au Hoggar que par un petit nombre d'espèces (moins d'une trentaine); nous avons donc pu en étudier près de la moitié.

De toute façon, la tendance à la polyploïdie des vestiges méditerranéens dans la flore du Sahara central est à souligner; elle est surtout marquée chez les hémicryptophytes et les chaméphytes géographiquement disjoints et s'accompagne de modifications morphologiques qui permettent de distinguer facilement les types endémiques. Ces faits sont d'autant plus remarquables que nous n'avons pas trouvé à ce jour de polyploïdes chez les espèces saharo-sindiennes ou Soudano-Deccaniennes du Hoggar, à propos desquelles une enquête est en cours et dont plusieurs sont également des races endémiques.

(²) *Cf.* Hakansson, *Lunds Univ. Arsskr.*, **21**, 1936.

(³) *Cf.* Afzelius, *Act. Hort. Bergiani*, Bd. 5, 1924, p. 123.

Il est donc tentant de considérer la polyploïdie chez les espèces méditerranéennes à aire disjointe sur le Hoggar, comme un véritable processus adaptatif à des facteurs écologiques particulièrement rigoureux. En effet, le climat sur lequel vivent ces plantes n'est plus méditerranéen, et il est probable que seule l'individualisation de races polyploïdes ait souvent assuré la permanence de l'espèce, au moins chez les plantes à cycle végétatif relativement bref.

BOTANIQUE. — *Origine épidermique des bourgeons axillaires sur l'épicotyle de* Linaria chalepensis *Mill.* Note de Mme **Marguerite Champagnat**, présentée par M. Roger Heim.

Sur l'épicotyle de *Linaria chalepensis* Mill., on provoque expérimentalement (par décapitation de la tigelle et ablations répétées des jeunes rameaux hypocotylaires) l'initiation de bourgeons axillaires normalement inexistants. Ils se développent alors aux dépens d'*une seule cellule épidermique*, c'est-à-dire, non comme des axillaires normaux mais comme des bourgeons de régénération (bourgeons hypocotylaires notamment).

Sur l'épicotyle de *Linaria chalepensis* Mill. il n'y a aucun bourgeon à l'aisselle des feuilles. On observe, au contraire, un massif collenchymateux uniformément différencié ([1]) (*fig.* 1). Bien plus, si on suit l'ontogenèse foliaire, on ne remarque, à aucun moment, les cloisonnements périclinaux qui, sur d'autres pousses de Linaires ([2]), engendrent ces bourgeons aux dépens des assises sous-épidermiques.

Des essais préliminaires nous ont montré cependant que, dans certaines conditions, leur initiation est possible : en décapitant les épicotyles et en supprimant soigneusement toutes les pousses hypocotylaires dominantes ([3]) on provoque en effet, en huit jours environ, leur apparition, au moins à l'aisselle des feuilles insérées immédiatement sous le point de décapitation.

Nous avons alors repris l'expérience sur un grand nombre de plantes et, chaque jour, pendant la semaine qui suivit les premières ablations, nous avons fixé au liquide de Regaud 15 à 20 aisselles. Après inclusion, les coupes faites en série à 5 μ ont été colorées à l'hématoxyline de Regaud.

Nous avons pu faire les observations suivantes :

1° Du premier au troisième jour après la décapitation, des cloisonnements apparaissent dans une cellule épidermique située exactement à la place où l'on attend une initiation axillaire; c'est-à-dire, sur la tige, une ou deux cellules au-dessus de la face adaxiale du pétiole (*fig.* 1).

([1]) M. Champagnat, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 963.
([2]) M. Champagnat, *Ann. Sc. Nat.* (*Botanique*) (sous presse).
([3]) M. Champagnat, *Bull. Soc. bot. Fr.* (Mémoires), 1952, p. 166.

2° Cette initiale continue à se diviser, donnant très vite un massif important (*fig.* 2). Ses parois, plus épaisses, sont encore parfaitement discernables de sorte qu'on peut affirmer qu'aucune autre cellule épidermique ou sous-épidermique n'a évolué.

3° Dans ce massif cellulaire on note une dédifférenciation cytologique dont les signes habituels ([4]) peuvent être reconnus dès les premières mitoses.

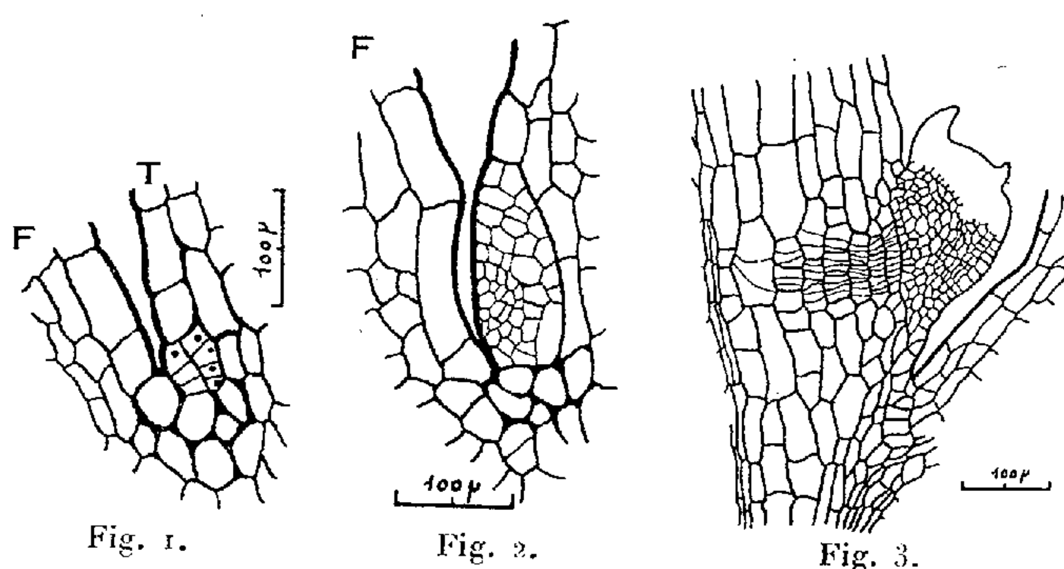


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Origine épidermique des bourgeons axillaires de *L. Chalepensis* (*voir* texte) (F : pétiole foliaire; T : épicotyle).

De plus cette dédifférenciation cesse très vite d'être uniforme : dans un ensemble comme celui de la figure 2, les cellules les plus proches de la cuticule sont toujours, cytologiquement, de beaucoup les plus jeunes. Elles sont aussi les plus petites parce que soumises à un rythme mitotique plus rapide.

4° En conséquence, ce sont ces éléments les plus externes qui engendrent la presque totalité de l'ébauche axillaire. Celle-ci ne tarde pas à faire saillie et du cinquième au huitième jour le premier primordium foliaire s'organise. A ce stade, lorsque les coupes sont parfaitement longitudinales, on ne peut douter de l'origine purement épidermique du jeune bourgeon (*fig.* 3).

Toutefois, un peu avant l'apparition de la première feuille, on note des mitoses dans l'assise sous-épidermique, face au méristème néoformé. Ces cloisonnements, nettement orientés, progressent en direction centripète. Ils finissent par unir la base du bourgeon au cylindre central de la tige (*fig.* 3). En même temps l'aspect collenchymateux de la plupart des cellules de l'aisselle s'estompe; mais les étapes de cette rapide dédifférenciation n'ont pu encore être définies avec précision.

Ces faits apportent une nouvelle preuve de l'importance des processus de dédifférenciation dans la morphogenèse ([5]). Ils constituent aussi la

([4]) R. BUVAT, *Ann. Sc. Nat.* (*Botanique*), 11e série, 13, 1952, p. 199-300.
([5]) R. BUVAT, *Ann. biol.*, 26, 1950, p. 399-412.

première description précise d'une initiation purement épidermique de bourgeons axillaires chez une phanérogame ([6]), ([7]). L'analogie est au contraire frappante avec le mode de formation des bourgeons hypocotylaires ([7]), notamment chez les Linaires ([8]). La seule différence, dans le cas présent, est la rapidité plus grande de la dédifférenciation des cellules néoformées les plus externes.

Mais ils laissent de plus entrevoir une possibilité d'analyse de la notion d'induction chez les végétaux et c'est dans ce sens que nous comptons poursuivre ces recherches :

a. Cette initiation si spéciale est-elle une conséquence de la différenciation poussée des cellules axillaires profondes, donc de la naissance tardive des bourgeons ?

Nous pensons le savoir en induisant expérimentalement la formation d'ébauches avant toute collenchymatisation des aisselles; c'est-à-dire en expérimentant sur de très jeunes apex épicotylaires.

b. La localisation axillaire précise de la première mitose est, de plus, très frappante : tout se passe comme si les cellules collenchymateuses profondes, normalement caulogènes, mais trop évoluées pour se dédifférencier rapidement, transmettaient leurs potentialités à une cellule épidermique adjacente. D'autres cellules plus éloignées ou plus profondes peuvent-elles aussi jouir de ces propriétés ? Des expériences utilisant des plantes localement privées de leur épiderme, des destructions par piqûre de certaines cellules axillaires nous l'apprendront peut-être.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Les caractéristiques fondamentales du cerveau des Rongeurs* (Rodentia). Note de Mlle **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le cerveau (Télencéphale) des Rongeurs, plus ou moins surbaissé, est de forme très variée : étroit vers l'avant et large dans son tiers postérieur chez les Lagomorphes (*Lagomys*, Lapin, etc.), il est piriforme chez le Mara (*Dolichotis*) et le Paca (*Cœlogenys*); élargi à l'extrême chez le Porc-Épic (*Hystrix*), il affecte l'aspect d'un losange chez le Cabiai (*Hydrochœrus*).

Le Rhinencéphale, toujours très développé, est séparé du *Neopallium* par une Scissure rhinale qui, continue chez les Lagomorphes, est, en général, interrompue vers son milieu.

La morphologie du *Neopallium* peut être interprétée grâce à l'étude

---

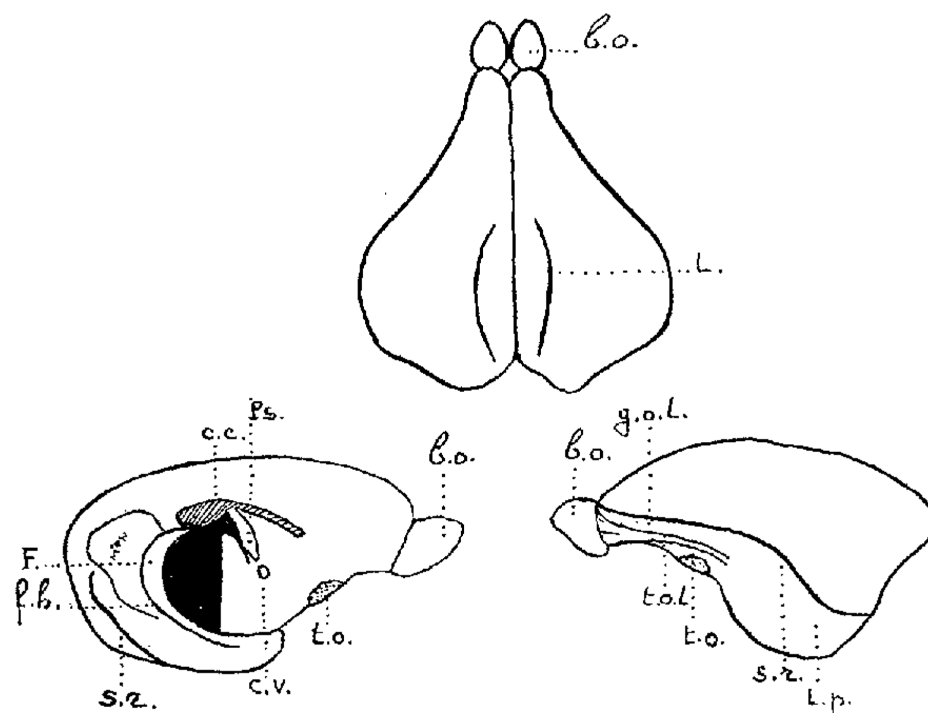
([6]) K. Esau, *Plant anatomy*, John Wiley and Sons Inc., New-York, 1953.

([7]) W. Troll, *Vergleichende Morphologie der höheren Pflanzen*, I, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1937-1939.

([8]) M. Champagnat, *Ann. Sc. Nat.* (*Botanique*), 11e série, 12, 1952, p. 121.

récente du développement cérébral du Cabiai (*Hydrochœrus*), le plus grand des Rongeurs actuels [1].

Notons que les petits Rongeurs, l'Écureuil (*Sciurus*) et la Gerboise (*Dipus*), par exemple, comme les petits Mammifères, en général, sont lissencéphales. Mais, fait remarquable, il en est de même pour certaines formes de taille moyenne, le Coendou du Nouveau Monde, en particulier.



Cerveau (Télencéphale) d'un Lapin (*Oryctolagus cuniculus* L.) âgé de 25 jours, provenant du Centre d'élevage du Parc Zoologique, que dirigent M. le Professeur A. Urbain et Mlle M. A. Pasquier. En haut, face supérieure; à droite, face latérale gauche; à gauche, face interne de l'hémisphère gauche. b. o., Bulbe olfactif; c. c., Corps calleux; c. v., Commissure ventrale; F., *Fornix;* f. h., *Fissura hippocampi;* g. o. l., *Gyrus olfactorius lateralis;* L., Latéral; L. p., Lobe piriforme; Ps., *Psalterium;* s. r., Scissure rhinale; t. o., Tubercule olfactif; t. o. l., *Tractus olfactorius lateralis* Grandeur naturelle environ.

Le Lapin (*Oryctolagus*), parmi les Lagomorphes, possède un seul sillon néopalléal, qui est un sillon dorsal postérieur et paramédian, incurvé vers le plan de symétrie; on le retrouve chez tous les Rongeurs plus gyrencéphales : c'est le *Latéral*, ainsi que n'osait l'affirmer G. Elliot Smith, en 1902; il est certainement le plus caractéristique des sillons néopalléaux de l'Ordre entier des Rongeurs.

Le cerveau du Castor présente, en avant du Latéral, un court sillon, le *Coronal* et, sur sa face interne, une brève *Calcarine*, concave vers l'avant, seule trace du Splénial.

Chez le Cobaye (*Cavia*), il existe, en outre : 1° au-dessus de la Scissure rhinale postérieure, un sillon, généralement oblique d'avant en arrière et de bas en haut, qui est une *Ectosylvia* un peu aberrante; 2° sur la face interne du *Neopallium*, vers l'avant, la trace de l'*Intercalaire*. Le *Neopallium* de la Viscache (*Lagostomus*) et celui du Mara (*Dolichotis*) sont du même type que celui du Cobaye avec, en plus, une courte *Præsylvia*.

---

(1) M. Friant, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1550; et *Acta Anatomica*, **21**, 1954, p. 239.

La *Suprasylvia*, arquée vers le bas, comme typiquement, est bien marquée chez le Cabiai.

Certains Rongeurs de grande taille présentent une *région palléale operculisée* qui varie, d'ailleurs, avec les groupes. Chez les *Dasyproctidæ* (*Cœlogenys, Dasyprocta*) (²), le sillon d'operculisation est la Scissure rhinale, dont les deux lèvres, néopalléale et rhinencéphalique, s'affrontent d'une manière aberrante, faisant disparaître en profondeur, à la fois, la *Præsylvia* et l'*Ectosylvia* (de la lèvre supérieure), en presque totalité. Chez le Cabiai (*Hydrochœrus*) (³), les sillons d'operculisation, *Præsylvia* et, dans son prolongement, *Ectosylvia*, forment la limite supérieure d'une *Insula* néopalléale, comportant le *Gyrus arcuatus* 1, à l'exception de sa partie tout à fait inférieure.

Conclusions. — Le cerveau des Rongeurs est, en somme, caractérisé par :

1° Sa forme élargie et surbaissée;

2° Le grand développement du Rhinencéphale;

3° Le nombre réduit des sillons néopalléaux. Il faut surtout noter :

a. la constance du Latéral, incurvé vers le plan médian (en sens inverse du Latéral des autres Mammifères);

b. la disposition classique du Coronal, en avant du Latéral et plus ou moins dans son prolongement;

c. l'absence fréquente de *Præsylvia*, d'*Ectosylvia* et de *Suprasylvia*, qui sont, au contraire, les sillons les plus caractéristiques et les plus constants du *Neopallium*, dans les autres Ordres mammaliens;

d. chez certains Rongeurs de grande taille, la présence d'une région operculisée, qui n'a pas la même signification dans tous les groupes.

Les *Duplicidentata* (*Lagomys*, *Lepus*, *Oryctolagus*, etc.), par leurs caractères cérébraux comme par leur dentition, sont bien des Rongeurs primitifs, qu'il n'y a pas lieu de séparer, en un Ordre distinct, des *Simplicidentata* (*Sciurus*, *Hystrix*, *Cœlogœnys*, etc.), ainsi que des auteurs éminents l'avaient supposé.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'accroissement de la sensation lumineuse par la stimulation sonore, étudiée par la méthode électroencéphalographique et par la méthode des images consécutives.* Note (*) de Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans ses travaux sur les réflexes conditionnés chez les Lapins,

(²) M. Friant, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 70, 1945, p. 15.

(³) M. Friant, *Acta Anatomica*, loc. cit. p. 244.

(*) Séance du 7 mars 1955.

N. Popov [1] nota que le son associé à une stimulation électrique de la patte provoque, très rapidement dans l'aire pariétale, à la place de l'inhibition par induction négative, une excitation corticale qui s'exprime par l'apparition d'ondes fréquentes et régulières.

Dans nos recherches faites avec N. Popov sur le conditionnement électroencéphalographique chez l'Homme, nous avons également constaté que, lorsqu'à la suite de répétitions, le son avait cessé de provoquer l'arrêt α, il suffisait de donner, 2 s après la stimulation sonore, une seule stimulation lumineuse (*fig.* 1 *a*) pour obtenir aux combinaisons suivantes, l'arrêt α dès la stimulation sonore (*fig.* 1 *b*), avec une latence variable selon le type de sujet.

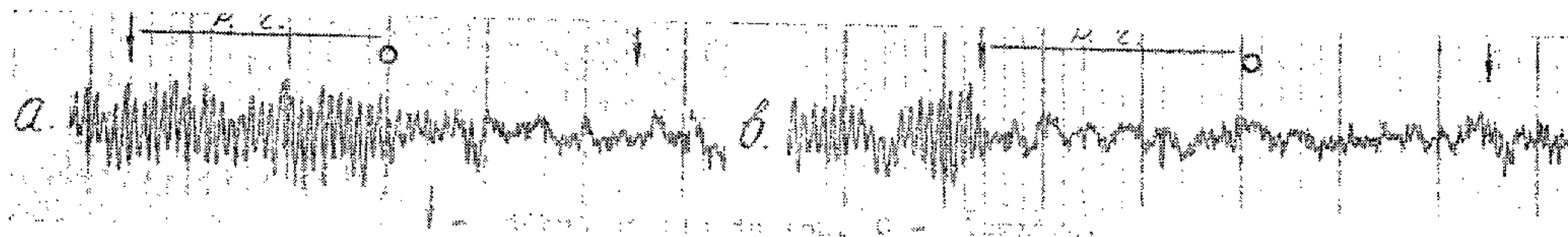


Fig. 1.

Que représente ce nouvel arrêt α après la stimulation sonore ?

Nous savons déjà que l'arrêt des ondes α est dû à une inhibition par induction négative répartie sur le cortex [2], [3]. Par conséquent, on est en droit de supposer la présence d'un foyer d'excitation corticale provoquant cette inhibition.

Quel est le mécanisme d'apparition de cette excitation corticale ? Nous ne pouvons pas encore le préciser; mais, en premier lieu, nous nous efforcerons de prouver qu'il existe bien dans le centre optique une excitation provoquée par le son.

La méthode électroencéphalographique employée par nous pour l'étude des fonctions corticales chez l'Homme, ne peut pas nous montrer ce qui se passe directement dans le centre optique, c'est-à-dire mettre en évidence l'existence d'une excitation similaire à celle rencontrée par N. Popov chez les Lapins avec l'électrocorticographe dans les expériences mentionnées ci-dessus. C'est pourquoi nous avons essayé d'éclaircir cette question par les expériences suivantes.

Méthode. — Le sujet placé dans une cabine obscure reçoit successivement quelques stimulations lumineuses (deux éclats lumineux, lampe

---

(1) *Année Psychologique*, **1**, 1944-1945, p. 132-147; **2**, 1946-1947, p. 97-127; **3**, 1948-1950, p. 223-250; **4**, 1949-1951, p. 121-136.

(2) N. Popov, *Année Psychologique*, **3**, p. 415-429.

(3) Mme C. Popov, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1859.

de 100 W placés à 0,80 m) espacées chacune de 2 ou 3 mn. Il reçoit ensuite quelques stimulations combinées (son suivi de deux éclats lumineux), également répétées et séparées de 2 ou 3 mn chacune. La période de retard (intervalle entre les stimulations sonores et lumineuses d'une stimulation combinée) est dans toutes ces expériences de 1,5 à 2 s. Durée du son : 5 à 7 s. Nous avons étudié après chaque stimulation : *a.* la baisse des α au cours de l'action du stimulus; *b.* l'action prolongée (la persistance de la baisse des α jusqu'à réapparition de l'activité corticale spontanée); et *c.* les images consécutives.

Les expériences ont été faites sur quatre sujets représentant des types différents de tracés électroencéphalographiques.

Résultats. — On a obtenu pour les moyennes de durée de l'action prolongée les chiffres suivants :

Sujets.	Après la lumière seule (2 éclats lumineux) (s).	Après la stimulation combinée (son suivi de 2 éclats lumineux) (s).
IN	66	163,5
MR	52	88,5
TK	87	148,5
IL	107	175

ce qui prouve que l'action prolongée était après les stimulations combinées, beaucoup plus marquée qu'après la lumière seule. Également, les ondes α étaient plus nettement diminuées après les stimulations combinées.

En outre les images consécutives qui suivaient une stimulation combinée furent plus nombreuses, plus intenses et plus grandes que celles apparues après une stimulation lumineuse simple, bien que les éclats aient été absolument identiques.

Pour exclure l'influence de l'ordre dans lequel sont données les stimulations, on a fait d'autres expériences en intervertissant l'ordre des stimulations. La figure suivante représente deux sortes d'expériences faites chez un même sujet.

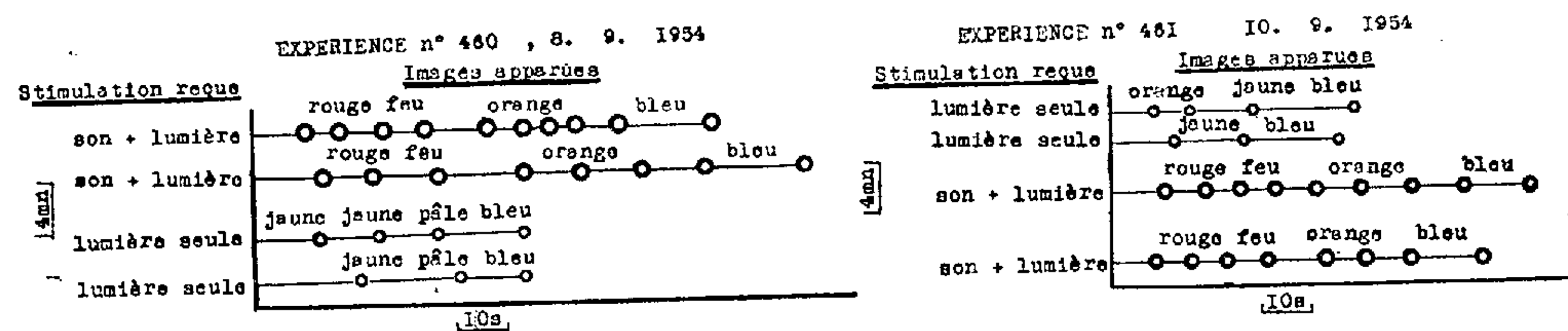


Fig. 2.

Ainsi il ressort clairement que quand le son précède la lumière, le nombre des images consécutives augmente et que leurs couleurs s'inten-

sifient. De plus, il est remarquable de constater que, avec l'intensité de lumière que nous employons, toujours on trouve la couleur rouge dans les séries d'images consécutives qui suivent les stimuli combinés alors qu'elle n'apparaît jamais dans les séries qui suivent la lumière seule. La couleur rouge étant, on le sait, la première à disparaître quand la lumière diminue d'intensité.

Il semble donc bien que tout se passe dans nos expériences comme si la lumière était renforcée par le son, ce qui est vraisemblablement dû à une excitation supplémentaire, provoquée par le son qui précède la lumière. Ainsi le centre optique paraît être excité deux fois : par le son, puis par la lumière, ce qui augmente la sensation lumineuse.

Ces faits concordent avec les deux excitations rencontrées par N. Popov dans le centre de défense du Lapin : la première correspondant au son, la seconde à la stimulation électrique de la patte.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du système nerveux sur le développement de l'ébauche de l'aile d'Oiseaux en greffe chorio-allantoïdienne.* Note (*) de MM. **Hubert Lutz** et **Georges Mamet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le rôle du système nerveux dans le développement de l'aile d'Oiseaux a été étudié à différentes reprises, en particulier par Hamburger ([1]); pour cet auteur le système nerveux n'aurait aucune influence sur le développement du squelette de l'aile; il remarque une inhibition du développement musculaire en l'absence du système nerveux. Cependant la technique de greffe cœlomique employée laisse des doutes à ce sujet en ce sens que le système nerveux de l'hôte peut favoriser et influencer le développement du greffon.

Nous avons donc repris ce problème par la technique des greffes chorio-allantoïdiennes, mise au point par Et. Wolff et H. Lutz ([2]); ainsi toute influence de l'hôte est supprimée.

L'ébauche de l'aile, localisée par Et. Wolff ([3]), est prélevée sur un embryon de 11 à 27 somites. Chaque embryon nous fournit deux greffons, l'un sans système nerveux central, l'autre avec système nerveux; la coupure des greffons est faite de façon qu'elle passe sur le bord interne des somites du greffon sans système nerveux, ceci afin d'éliminer la crête neurale.

120 greffons se sont développés pendant 8 à 15 jours.

a. Greffons avec système nerveux. — 67 greffons ont été examinés; 23 pré-

(*) Séance du 7 mars 1955.

([1]) *J. Exp. Zool.*, **80**, 1939, p. 347-384.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **132**, 1939, p. 117.

([3]) *Arch. d'Anat. Hist. et d'Embryologie*, **22**, 1936, p. 1-382.

sentent des caractères externes typiques d'ailes (5 sont dédoublés) et 44 ne présentent pas de morphogenèse apparente.

b. Greffons sans système nerveux. — 21 greffons ont donné naissance à des ailes bien différenciées extérieurement (3 sont dédoublés) et 32 autres ne présentent pas de morphogenèse apparente.



1, Aile résultant de la greffe d'une ébauche d'aile avec système nerveux; 2, Aile dédoublée provenant de la greffe d'une ébauche sans système nerveux; l'un des composants est partiellement caché par un fond noir. Dans les deux cas, la morphologie externe est comparable à celle d'une aile normale.

Un certain nombre de greffons de l'une et de l'autre catégorie ont été éclaircis et observés par transparence; les autres au contraire ont servi à l'étude histologique après coupe à 8 μ et coloration à l'hémalun-éosine ou au protéinate d'argent. L'ensemble de cette étude nous permet de faire les remarques suivantes :

1° Dans tous les cas, le squelette cartilagineux se forme normalement; la ceinture scapulaire, l'humérus, le cubitus et le radius sont bien développés; au niveau des phalanges, on remarque souvent une réduction qui porte d'abord sur la phalange I, pour ne laisser subsister que les phalanges II et III; ou sur les phalanges I et II, auquel cas seule la phalange III subsiste; ces observations confirment donc les résultats de Mme Wey-Schué ([4]) obtenus par l'action des rayons X.

D'autres fois, nous avons pu observer de la polydactylie (quatre et cinq doigts) ou même de la polymélie (huit cas). Ces cas s'expliquent par le fait que l'ébauche de l'aile au moment de la greffe s'est trouvée « coincée » par la membrane chorio-allantoïdienne et de ce fait divisée en deux parties; ceci est d'ailleurs confirmé par l'observation du greffon après 14 jours de développement; cette possibilité de régulation de l'aile a déjà été étudiée par E. Wolff et J. Kahn ([5]).

2° La musculature est bien formée; on observe autour du squelette cartilagineux, de nombreux paquets musculaires. Aucun cas de nécrose ou de dégé-

([4]) Et. Wolff et Wey Schué, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 752.
([5]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1583.

nérescence musculaire n'a pu être observé même après 12 ou 15 jours de développement du greffon; dans quelques cas cependant, toute la musculature ne s'est pas différenciée. Cette remarque est valable pour les deux types de greffons. Il ne semble donc pas que le système nerveux ait une influence sur le développement musculaire de l'aile.

3° Le système nerveux n'a pu être observé que dans les greffons qui, dès le début de l'expérience, présentent un système nerveux central; on le retrouve facilement du fait qu'il est alors entouré de vertèbres plus ou moins typiques; au niveau de l'aile elle-même, le nerf brachial n'est pas toujours bien développé. Au contraire, dans le cas des greffons sans système nerveux, aucune trace de nerfs n'a pu être relevée par l'étude histologique.

4° Lorsque le greffon ne présente pas de morphogenèse apparente, on retrouve cependant un squelette cartilagineux, plus ou moins typique et des paquets musculaires; dans d'autres cas au contraire, l'ensemble est assez chaotique; mais il est possible de reconnaître les différentes parties du squelette cartilagineux de l'aile. Ce défaut de morphogenèse est sans doute dû à la fragilité des tissus lors de la mise en place du greffon.

Le système nerveux n'a donc aucune influence sur le développement de l'ébauche de l'aile en greffe chorio-allantoïdienne. Ses possibilités de régulation sont les mêmes qu'en présence de système nerveux : de même, en cas de réduction du nombre de phalanges, celle-ci porte d'abord sur la phalange I, puis sur la phalange II.

BIOLOGIE. — *Nidation retardée par brûlure chez la Ratte.*

Note de MM. **René Canivenc** et **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

La brûlure pratiquée au début d'une grossesse post-partum provoque chez la Ratte d'importants retards dans la nidation (5 à 25 jours) des œufs fécondés.

Un certain nombre d'observations et de travaux expérimentaux ont montré que l'œuf fécondé pouvait rester pendant un temps variable libre dans les voies génitales femelles avant de s'insérer dans l'utérus. Il existe en effet des espèces comme le Vison, le Chevreuil, le Blaireau, etc. [*cf.* Courrier (1)] chez lesquelles la nidation est différée. L'œuf fécondé est arrêté dans son développement pendant plusieurs mois et ce n'est qu'au terme de cette période d'arrêt qu'il s'implante et reprend son évolution. F. Lataste (2) a été le premier à remarquer que, dans d'autres espèces

(1) *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945.

(2) *Recherches de zooéthique sur les mammifères de l'ordre des rongeurs*, Vital-Raoul Lataste, Cadillac-sur-Garonne, 1887.

comme les Muridés par exemple, la nidation peut être retardée au cours de la lactation.

Chez la Ratte, la durée de la gravidité normale est de 21 jours; pendant les six premiers jours, l'œuf fécondé est libre dans les voies génitales. Passé ce délai, il s'implante dans l'utérus. Lorsqu'une grossesse se superpose à la lactation, la période de vie libre de l'œuf est d'autant plus longue que le nombre de petits allaités est plus grand. Chez la Ratte allaitant au maximum cinq petits, l'ovo-implantation a lieu à la date normale et l'on compte environ un jour de retard par petit au-dessus de cinq [*cf.* R. Courrier ([1]), R. Canivenc et G. Mayer ([3])].

Les hypothèses concernant le mécanisme de ce retard de nidation sont nombreuses. Il semble qu'à l'heure actuelle, la théorie hypoprogestéronique rallie le plus de suffrages. Des doses sous-liminaires de progestérone permettent d'obtenir la nidation retardée, chez la Ratte castrée après la fécondation [(Y. Chambon ([4])]; l'administration intra-utérine de progestérone hâte l'ovo-implantation dans la région traitée et l'on obtient ainsi une dissociation de l'évolution embryonnaire dans les deux cornes utérines de la Ratte [R. Canivenc, C. Drouville et G. Mayer ([5])]. Mais il reste à éclaircir le mécanisme de cette variation d'équilibre hormonal qui, au cours de la lactation, est responsable du retard de la nidation. Pour savoir si le rôle de la lactation est spécifique ou non, et si d'autres surcharges organiques, réunies sous le nom d'agression ou de « stress », peuvent provoquer un retard de nidation, nous avons réalisé l'expérience suivante :

Des femelles gestantes sont mises en présence de mâles féconds. Le jour de l'accouchement, on note le nombre de nouveau-nés, puis l'on vérifie la présence du bouchon vaginal qui signe le début d'une nouvelle grossesse. On laisse à la nourrice deux petits seulement. Dans ces conditions, chez les animaux témoins, il n'y a pas de retard de nidation et celle-ci s'est effectuée normalement au septième jour. Le quatrième jour de la grossesse, on brûle sur une surface d'environ 1 cm^2, l'une des pattes postérieures des animaux expérimentés. Puis, la femelle est rendue à ses petits qu'elle continue à allaiter. La palpation et la laparotomie exploratrice au huitième jour montre que, dans ces conditions, l'ovo-implantation n'a pas lieu à la date prévue et, qu'après plusieurs jours, et même plusieurs semaines (*cf.* tableau) elle ne s'est pas encore effectuée.

Pour savoir si les œufs non insérés sont encore vivants, on injecte à

([3]) *Contribution à l'étude expérimentale de la superfœtation chez la Ratte. Recherches sur la nidation retardée* (*Annales d'endocrinologie*, 1954, sous presse).

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 756.

([5]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1036.

l'animal de la progestérone (10 mg par jour) jusqu'à ce que la palpation permette d'apprécier la présence d'ovo-implantations. Les animaux sont alors sacrifiés. Leur utérus renferme des embryons jeunes correspondant, quant à leur taille, à des grossesses normales de 7 à 10 jours. Si l'on laissait évoluer ces gravidités, leur durée totale serait ainsi de 35 à 40 jours.

Tableau partiel des animaux expérimentés.

Numéro.	Nombre de petits allaités.	Moment de réalisation du stress (*).	Moment de l'autopsie (*).	Début du traitement progestéronique (*).	Retard prévu (**).	Retard observé (**).	
W.2708.......	2	0	8	0	0	0	Témoins
W.2709.......	2	0	8	0	0	0	Témoins
W.2719.......	2	4	14	9	0	5	Expérimentés
W.2720.......	2	4	19	14	0	12	Expérimentés
W.2721.......	2	4	19	14	0	12	Expérimentés
W.2726.......	2	4 et 16	33	23	0	25	Expérimentés

(*) En jours de grossesse.
(**) En jours.

Ces résultats montrent donc que l'allaitement de nombreux petits ne représente pas un stimulus spécifique du retard de nidation, puisque la brûlure peut conduire au même résultat, phénomène que Lataste (2) avait déjà constaté chez certains de ses animaux. Le mécanisme par lequel agissent l'allaitement et la brûlure reste à éclaircir. Il est possible que l'activité cortico-surrénale dont on connaît l'intervention dans tous les processus d'agression joue un rôle dans les phénomènes observés. Quel que soit ce mécanisme, ces recherches montrent qu'une agression organique peut retarder l'évolution normale du blastocyste; que celui-ci peut rester longtemps en période de vie libre et que l'on peut provoquer la poursuite de son développement par l'administration de progestérone.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Castration temporaire aux rayons* X *et déterminisme des caractères sexuels temporaires chez le Crustacé Isopode* Asellus aquaticus *L.* Note de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, présentée par M. Louis Fage.

Les résultats obtenus par castration temporaire aux rayons X d'Aselles ♀ permettent d'affirmer que l'apparition des caractères sexuels temporaires liés à l'incubation ne dépend pas de l'intensité de la vitellogenèse; ces deux phénomènes semblent dépendre d'un même facteur ou de plusieurs facteurs communs.

Dans une Note précédente (1) j'ai pu établir que l'apparition des caractères

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1872.

sexuels temporaires chez les Aselles devait être en rapport avec l'activité des cellules folliculaires de l'ovaire. En même temps, J.-J. Legrand (²) a montré que le tissu sertolien des testicules de certains Isopodes terrestres « accomplit un rôle endocrine d'élaboration d'hormones ♂ ». Chez *Asellus aquaticus*, différentes expériences d'irradiations localisées sont nécessaires pour préciser les relations qui peuvent exister entre les cellules sexuelles, les cellules folliculaires, d'autres cellules aussi peut-être, et les caractères sexuels temporaires. On ne peut pratiquement réaliser ces irradiations localisées qu'aux rayons X. Mais pour pouvoir interpréter les résultats d'irradiations localisées aux rayons X j'ai dû irradier les Aselles entiers et vérifier que les rayons X pouvaient provoquer des castrations.

295 Aselles ♀ adultes ont été irradiées entre le 20 mars et le 11 juin, au milieu de la période de reproduction; 167 ont fait plus de deux mues ou ont été fixées, et apportent seules des résultats; elles ont été comparées à 20 témoins, car le nombre d'exemplaires des divers lots exposés à des doses différentes s'élève au maximum à 20.

Les expériences ont été faites à l'aide d'une ampoule à rayons X de 6 kW fonctionnant sous 60 kV et avec une intensité de 3 mA; la distance optima choisie après plusieurs essais est de 6,5 cm de l'anticathode à l'animal; les temps d'exposition varient de 30 à 60 mn.

Apparition de la castration. — Les résultats confirment ceux qui ont été obtenus par irradiation au radium : la « mue parturiale » et la ponte qui lui succède, disparaissent simultanément.

Avec des doses de rayons γ ou de rayons X provoquant une castration de longue durée, le mécanisme d'apparition de la castration est le suivant : le facteur déterminant chaque « mue parturiale » peut être atteint exactement entre la « mue parturiale » précédente et la « mue intermédiaire » qui lui est liée; après cette « mue intermédiaire », le facteur ne peut plus être atteint et une « mue parturiale », mais une seule, puis la « mue intermédiaire » correspondante se forment encore; des « mues normales » seules apparaissent ensuite, comme pendant la période de repos sexuel. La taille et la forme des oostégites formées au cours de ces « mues normales » deviennent celles que l'on observe au milieu de la saison de non reproduction et même de la période juvénile.

Des doses moindres de rayons X provoquant des castrations temporaires apportent quelques précisions sur ce processus : à partir d'une « mue parturiale » considérée MP^1, on peut inhiber l'action du facteur déterminant la « mue parturiale » suivante MP^2, si l'irradiation est faite au début de l'intermue « mue parturiale » MP^1-« mue intermédiaire » MI^1 ; mais à partir d'un moment donné, vers le milieu de l'intermue, l'irradiation n'inhibe plus l'action du facteur déterminant la « mue parturiale » MP^2 ; ce sont les « mues parturiales » MP^3, MP^4 et quelquefois MP^5 qui sont supprimées. Des « mues

(²) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 120.

normales » apparaissent ensuite, donnant naissance à des oostégites dont l'aspect est identique à celui que l'on observe pendant la saison d'inactivité sexuelle. Autrement dit, avec les doses ne provoquant que des castrations temporaires, le facteur déterminant la « mue parturiale » ne peut être atteint qu'au début de l'intermue « mue parturiale »-« mue intermédiaire » précédent. Dans ces différents cas, les « mues parturiales » qui ont lieu font apparaître des poches incubatrices formées par des oostégites de taille normale, mais les pontes sont réduites à 40, 20 et même trois œufs (un cas) au lieu d'une centaine.

Réapparition de l'activité ovarienne et des caractères sexuels externes liés à l'incubation. — 15 femelles adultes irradiées ont refait, après plusieurs « mues normales » en pleine période de reproduction, une « mue parturiale » : huit d'entre elles ont eu lieu après une ou deux « mues normales » et ont donné naissance chacune à une poche incubatrice normale; sept autres ont été effectuées après deux, trois, quatre et cinq « mues normales » et n'ont pas fait apparaître de véritables poches. Je les appelle « mues parturiales anormales » : en effet, les oostégites de taille plus ou moins réduite, en largeur surtout, n'offrent plus la forme convexe visible même avant la ponte; certaines ont un aspect beaucoup plus proche de celui qui apparaît lors des « mues intermédiaires » et ne peuvent plus retenir les œufs pondus; les épipodites des maxillipèdes ont des soies réduites en nombre et en taille. Mais qu'il s'agisse de « mues parturiales » normales ou de « mues parturiales » anormales, le nombre des œufs pondus est très inférieur à la moyenne (dans les deux cas de 5, 7, 8, 15 et plus).

Les expériences de castration au radium d'Haemmerli-Boveri ([3]) que j'ai refaites ([1]) montrent que les caractères sexuels temporaires, chez *Asellus aquaticus*, sont sous la dépendance des gonades. Mais les expériences décrites ici prouvent que la vitellogenèse et l'apparition des caractères sexuels temporaires ne sont pas des phénomènes rigoureusement parallèles (les caractères sexuels liés à l'incubation peuvent se développer normalement alors que la vitellogenèse est entièrement réduite). Il semble que ces deux phénomènes dépendent d'un même facteur (ou de plusieurs) que l'on atteint par l'irradiation.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Influence du photopériodisme sur le déterminisme des formes estivales ou hivernales et de la diapause chez* Psylla pyri *L.* (*Homoptères*). Note de MM. **Lucien Bonnemaison** et **Jacques Missonnier**, présentée par M. Émile Roubaud.

Les photopériodes courtes déterminent le type morphologique hivernal et la diapause imaginale; il a pu être obtenu des femelles du type hivernal mais ne présentant pas de diapause. La forme des géniteurs conditionne, pour une part, celle de leurs descendants. La diapause peut se dérouler en entier au cours du 5e âge.

([3]) *Z. wiss. Biol. Abt. C. Physiol.*, 4, 1926, p. 668-698.

Dans la région parisienne, *Psylla pyri* L. présente quatre à cinq générations par an; il hiverne à l'état adulte. Les mues imaginales de la dernière génération s'échelonnent depuis les premiers jours de septembre jusqu'au début du mois de décembre et, exceptionnellement, jusqu'à la fin de janvier; la ponte commence dès la première quinzaine de février.

La dernière génération diffère de celles qui se succèdent au printemps et pendant l'été par deux catégories de caractères : elle présente une diapause imaginale et une morphologie particulière (taille supérieure, couleur plus sombre, ailes plus longues avec des cellules partiellement enfumées) qui permet de différencier facilement cette « forme hivernale » de la « forme estivale ». Dans les conditions naturelles, les Insectes qui deviennent adultes avant la fin du mois d'août sont du type estival et commencent à pondre à partir du quatrième jour après la dernière mue. Ceux dont la mue imaginale a lieu après le début de septembre, c'est-à-dire lorsque la longueur du jour devient inférieure à 13 h 30, sont du type hivernal et présentent une diapause.

1. *Déterminisme des diverses formes morphologiques.* — Nous avons soumis, de façon méthodique, les cinq âges larvaires à des photopériodes naturelles ou artificielles de 0, 4, 8, 12 et 16 h. Nous avons pu produire à volonté des formes hivernales, estivales ou présentant des caractères morphologiques intermédiaires entre les deux précédentes.

A la température de 16°, les pourcentages de formes hivernales relevés dans la descendance de Psylles du type hivernal ont été de 50 % à l'obscurité permanente, de 78 % sous une photopériode de 4 h, de 97 % à 8 h et de 82 % à 12 h. Dans la descendance de formes estivales, ces proportions ont été respectivement de 96, 100, 100 et 93 %. La proportion des formes intermédiaires est plus élevée dans la descendance des Psylles du type hivernal que dans celle du type estival. Un éclairement d'une durée de 16 h ne donne que des formes d'été.

La sensibilité des différents âges larvaires a été déterminée en soumettant un ou plusieurs âges à des photopériodes de 12 ou de 16 h. Pour les descendants de Psylles du type hivernal, une courte photopériode est active sur le 3e et surtout sur le 4e âge larvaire; elle est sans effet sur le 1er et le 2e âges. Pour les descendants de femelles du type estival, le 1er et le 2e âges présentent une sensibilité certaine. Dans tous les cas, le 5e âge est peu actif. La sensibilité propre d'un âge varie en fonction des conditions d'éclairement reçues antérieurement : elle est beaucoup plus grande si les âges sensibles précédents ont été élevés dans les mêmes conditions que l'âge considéré. L'action de l'éclairement n'est donc pas étroitement liée à un âge larvaire, mais à une période de la vie de l'animal, cette période étant plus précoce chez les larves issues de femelles du type estival que chez celles provenant de formes hivernales.

Les photopériodes semblent agir directement et non par l'intermédiaire de l'alimentation. Entre 13 et 22°, la température n'a pas d'influence; au-dessus de 22°, elle tend à favoriser l'apparition des formes estivales.

Il a été possible d'obtenir plusieurs générations successives de formes estivales ou de formes hivernales en faisant intervenir uniquement la photopériode.

2. *Déterminisme de la diapause.* — Les Psylles présentant une diapause sont toujours du type morphologique hivernal. Le déterminisme de la diapause est le même que celui du type morphologique hivernal.

La durée de la diapause est influencée par la longueur de la photopériode journalière reçue par l'adulte; elle est maximum pour un éclairement de 12 h; une photopériode de 4 ou de 8 h la raccourcit un peu et celle de 16 h l'abrège considérablement.

Si les adultes sont soumis à des conditions favorables au maintien de la diapause (12 h d'éclairement, 18°), la durée de celle-ci dépend des conditions d'élevage des larves : elle est plus courte pour des photopériodes de 4 ou de 8 h que pour la photopériode de 12 h. Il semble que ce soit le 5ᵉ âge larvaire qui soit sensible : les mêmes facteurs, appliqués séparément sur l'adulte ou sur le dernier âge, provoquent donc les mêmes effets sur la diapause imaginale. Si l'on soumet le 5ᵉ âge et l'adulte à 16 h d'éclairement, la ponte se déclenche le 9ᵉ jour après la mue imaginale, alors que dans le cas où l'adulte est soumis à 12 h de lumière, les premiers œufs ne sont pondus qu'à la fin du 3ᵉ mois. De plus, si le 5ᵉ âge larvaire est élevé à des températures comprises entre 4 et 10° C, la diapause de l'adulte (sous 12 h) est raccourcie de manière approximativement proportionnelle à la durée du 5ᵉ âge.

Pour des Psylles récoltés à l'extérieur et soumis aussitôt après la mue imaginale à une photopériode de 12 h et à une température de 18°, on constate que le temps nécessaire au déclenchement de la ponte est d'autant plus court que la dernière mue s'est produite plus tard : les Psylles hivernants devenus adultes en plein air, au début des mois d'octobre, de novembre, de décembre, de janvier ou de février pondent respectivement au bout de 90, 50, 14, 10 ou de 7 jours : on aboutit ainsi à une élimination totale de la diapause imaginale.

Il semble donc que l'état de diapause ne peut s'établir que si les quatre premiers âges larvaires sont soumis à une photopériode courte, inférieure à 13 h 30; il s'étale à la fois sur le 5ᵉ âge et l'état adulte; il peut se dérouler entièrement pendant le 5ᵉ âge (cas des Psylles devenus adultes après le 1ᵉʳ décembre) et être rapidement éliminé par l'exposition des Psylles, après la 4ᵉ mue à une photopériode de 16 h.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Identification d'une combinaison azotée de l'acide glycuronique dans les cultures des bactéries protéolytiques des ensilages.* Note de M. **Benoit Wurtz** et M[me] **Denise Gagniant**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude de la flore microbienne responsable de la putréfaction des végétaux a montré que l'on peut isoler régulièrement à partir de ces sources des bactéries Gram négatives, très mobiles, fréquemment associées en diplobacilles, formant un voile à la surface des milieux de culture qu'elles alcalinisent à pH 7,8-8 — lorsqu'ils ne sont pas glucosés — en leur communiquant une mauvaise odeur. Les caractéristiques de ces germes ont été précisées antérieurement [1] pour une souche entretenue au laboratoire depuis plusieurs années et dont le métabolisme glucidique présente des particularités qui ont été signalées dans une Note précédente [2]. Cultivées en eau peptonée, glucosée à 1 %, à 25° C, en aérobiose, ces bactéries n'alcalinisent plus, mais au contraire *acidifient* le milieu à pH 4 (après 48 h d'incubation) notamment par production d'*acide glycuronique* qui a été identifié de la façon suivante : à 200 cm^3 d'une culture âgée de 48 h, filtrée, on ajoute 50 cm^3 d'une solution d'acétate neutre de plomb à 33 %. Il se forme un précipité volumineux qui est recueilli par centrifugation et lavé à l'eau distillée. Traité par un fort excès d'acétate de plomb, ce précipité se solubilise en partie. Le résidu est éliminé et la solution traitée par H_2S jusqu'à précipitation totale du plomb. On filtre et la solution limpide est concentrée sous vide (à 60-70° C) à un volume de 50 cm^3. Cette solution ne renferme plus d'azote; elle réduit la liqueur de Fehling, donne une forte coloration jaune au réactif de Berg, produit du furfural par distillation avec HCl à 12 % et présente la réaction de Tollens au naphtorésorcinol : l'ensemble de ces réactions indique la présence d'un acide uronique. La détermination du pouvoir réducteur a montré qu'il est voisin de celui du glucose, comme l'indiquent les nombres :

N° de l'échantillon.	Poids sec de substance dans 20 cm^3 (dessic. 100°) (mg).	Substance réductrice dans 20 cm^3 (en glucose Bertrand) (mg).
1	22	20
2	29,2	28,4
3	38	37

[1] B. Wurtz et R. Mursch, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 790.

[2] B. Wurtz, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 414.

On peut donc préciser que le corps analysé présente l'ensemble des réactions de l'acide glycuronique. La présence d'acide galacturonique est à exclure, car le test mucique est négatif. L'acide glycuronique libre ne précipite pas dans les conditions précédentes : l'acétate neutre de plomb permet de l'isoler à partir des milieux de culture parce qu'il s'y trouve combiné à une fraction non glucidique, azotée, comme l'indique la comparaison des taux d'azote précipitable à l'acétate de plomb dans une eau peptonée témoin et dans un milieu de culture. Toutes les conditions étant identiques, on précipite dans le milieu témoin 5,27 % de l'N total initial et dans la culture 13,58 % de l'N total initial. Cette différence s'explique si l'on admet que dans la culture, l'acétate de plomb précipite une fraction protidique, n'existant pas dans le milieu et qui est combinée à l'acide glycuronique. L'existence d'une telle combinaison a pu être démontrée de la façon suivante : à 200 cm³ de culture on ajoute 3 cm³ de solution d'acétate de plomb à 33 % : on élimine le précipité formé. On ajoute alors 50 cm³ de la solution d'acétate de plomb : tandis que le témoin traité dans ces conditions reste limpide, il se forme dans la culture un précipité volumineux qui est recueilli, lavé et mis en suspension dans 20 cm³ d'acide acétique au 1/5ᵉ. Il se dissout en partie, le résidu est éliminé. La solution versée dans 120 cm³ d'alcool à 96° précipite. Le précipité récolté, lavé à l'alcool est remis en solution dans l'eau distillée, le plomb est éliminé à l'H_2S. La solution filtrée, concentrée sous vide, amenée à 50 cm³ est analysée : on détermine l'extrait sec, le taux d'acide glycuronique (exprimé en glucose) et l'N total. Quatre échantillons provenant de cultures d'âge différent ont fourni les chiffres suivants :

Nº de l'échantillon.	Age de la culture (jours).	Extrait sec (mg %).	Acide glycuronique (mg %).	N total (mg %).	$\frac{\text{Acide glyc.}}{\text{Extrait}}$.	$\frac{\text{N total}}{\text{Extrait}}$.
1...........	3	535	313	16,8	58,5	3,14
2...........	2	435	252	13,6	57,9	3,12
3...........	2 1/2	550	335	18,34	60,9	3,3
4...........	3	585	344	20,7	58,8	3,5

Ces résultats permettent de *conclure* que la substance précipitable à l'acétate de plomb dans les conditions indiquées, n'est pas un mélange, mais un composé défini, du type complexe protéide-glucide, renfermant une importante fraction glucidique (59 % en glucose) dans laquelle a pu être caractérisé l'acide glycuronique, et une fraction protidique encore non identifiée, représentant 3,26 % (moyenne) d'N total. Les essais en cours tendent à préciser : 1° la nature de la fraction azotée; 2° la signification physiologique de ce composé.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Phénomènes d'association et électrophorèse.* Note de Mlle **Marguerite Lautout** et M. **Serge de Mende**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'étude par électrophorèse de la préparation hautement purifiée [1] d'une protéinase secrétée dans le bouillon de culture par *Sarcina flava* (variété *P. beumeri*), et qui a déjà fait l'objet d'études de J. Beumer [2] Gorini et Fromageot [3], [4], [5], [6], a révélé une série d'anomalies.

Ces anomalies se manifestent dans toute la zone de pH qui a été explorée [(2) à (11)], et ce, quel que soit le tampon utilisé. Elles se traduisent principalement par une différence d'aspect très accentuée des images obtenues pour la branche montante, qui reste toujours parfaitement tranchée quelle que soit la durée de l'expérience, et de la branche descendante qui au contraire s'aplatit très rapidement et dont l'étalement s'accentue avec le temps.

Certains auteurs ont publié des observations analogues, soit sans chercher à les interpréter comme Harmoir [7], soit en les interprétant comme Longsworth et Mac Innes [8] I. M. Klotz F. M. Walker et R. B. Pivan [9], R. F. Smith et D. R. Briggs [10] par des interactions se produisant entre les constituants du mélange soumis à l'électrophorèse.

Une telle explication ne peut cependant pas s'appliquer à la protéinase étudiée qui a été purifiée avec un soin tout particulier; c'est pourquoi Colobert et de Mende ont été amenés à penser que les anomalies constatées ne pouvaient que traduire l'existence de phénomènes d'association résersibles des molécules de protéinase en solution et que les caractères de cette association étaient tels qu'ils pouvaient permettre l'application à ce cas particulier de la méthode exposée par R. F. Steiner [11].

---

(1) La purification de cet enzyme et l'étude de ses propriétés physico-chimiques ont été réalisées par L. Colobert au Laboratoire de Chimie Biologique de la Sorbonne (Professeur C. Fromageot) et au Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S. par L. Colobert et S. de Mende et feront l'objet de publications ultérieures.

(2) *Acta Biol. Belg.*, 2, 1941, p. 273.

(3) L. Gorini, *Bioch. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 237.

(4) L. Gorini et C. Fromageot, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 559.

(5) L. Gorini et J. Lanzavecchia, *Bioch. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 407.

(6) L. Gorini et J. Lanzavecchia, *Bioch. Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 399.

(7) J. G. Longsworth et D. A. Mac Innes, *J. Gen. Phys.*, 25, 1942, p. 507.

(8) G. Harmoir, *Faraday Soc. Disc.*, 13, 1953.

(9) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1486.

(10) *J. Phys. Coll. Chem.*, 54, 1950, p. 33.

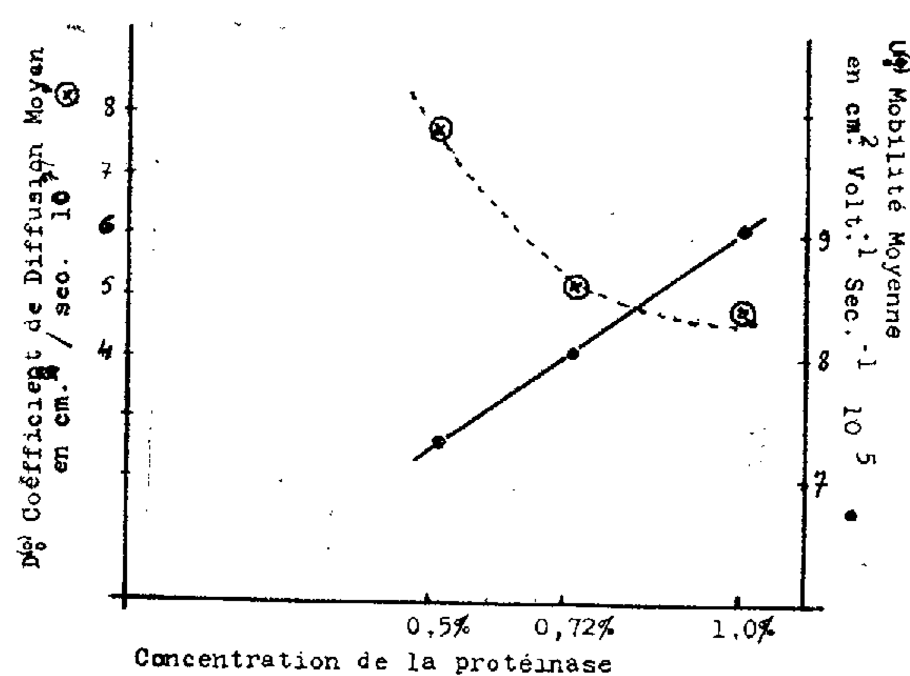
(11) *Arch. for Bioch. and Biophys.*, 49, 1954, p. 400.

En utilisant cette méthode il est possible de mettre en évidence par le calcul les phénomènes d'association réversible, s'ils existent, et d'obtenir à partir d'un seul diagramme d'électrophorèse la valeur de la mobilité et du coefficient de diffusion moyens à partir des moments d'ordre 1 et d'ordre 2 des courbes expérimentales.

Nous avons déterminé la valeur numérique des moments d'ordre 1 et d'ordre 2 m_1 et m_2 des courbes expérimentales obtenues par Colobert et de Mende pour diverses concentrations de protéinase ce qui nous a permis de conclure que cet enzyme présente, en solution, des phénomènes d'association moléculaire réversible puisque, comme le montre le tableau ci-dessous, la valeur du second moment dû à l'électrophorèse seule (branche descendante) augmente avec la concentration [12].

Concentration en protéinase (%).	m_2		
	montante.	descendante.	électrophorèse.
0,5	15	53	38
0,72	15	174	159
1	16	398	182

Les valeurs obtenues pour le moment d'ordre 2 des courbes expérimentales (branche montante) nous a également permis de calculer le coefficient de diffusion moyen de la protéinase ainsi que sa variation en fonction de la concentration.



Enfin, les valeurs obtenues pour le moment d'ordre 1 des courbes expérimentales (branche descendante) nous ont permis d'obtenir, pour chaque concentration, la valeur de la mobilité moyenne qui ne pouvait pas être

(12) Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau les valeurs obtenues pour une concentration de 1,4 %, car par suite d'une approximation mathématique le calcul de Steiner ne peut pas s'appliquer aux concentrations supérieures à 1 %.

déterminée directement sur les courbes expérimentales par suite de leur étalement dissymétrique.

La figure ci-dessus résume l'ensemble de nos résultats qui montrent clairement que l'association augmente avec la concentration de la protéinase puisque les valeurs obtenues aux différentes concentrations pour la mobilité et le coefficient de diffusion moyens varient en sens inverse.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dégradation et synthèse de la créatine dans le cœur isolé de Crapaud.* Note de M. **Jean Nekhorocheff**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le cœur isolé de Crapaud battant spontanément consomme une partie de sa réserve de créatine. Cette dépense est évitée si l'on ajoute de l'arginine. Il est donc probable que celle-ci donne lieu à une synthèse de créatine.

La synthèse de créatine à partir d'arginine dans le cœur isolé de Lapin a été démontrée à l'aide d'une méthode statistique par Fischer et Wilhelmi (1). D'autre part, la même réaction est possible *in vitro* en présence d'une purée de muscle squelettique de Batracien (2). Le présent travail tend à montrer qu'elle a lieu également dans le cœur isolé de Crapaud.

Prélevés sur des Crapauds mâles (*B. bufo*) nourris, les cœurs sont montés sur canules de verre et immergés à demi dans des godets contenant du Ringer. Dans la canule on place 1 cm^3 de Ringer ou 1 cm^3 de Ringer contenant 0,4 mg d'arginine.

Les contractions spontanées, au rythme de 20 à 30 par minute peuvent ainsi se prolonger jusqu'à 48 h. Toutefois, dans les expériences citées plus bas, il s'agit de cœurs arrêtés et fixés bien avant l'épuisement complet. Les analyses ont été faites par des méthodes décrites antérieurement (2).

La comparaison des cœurs frais avec ceux qui ont battu spontanément en présence de Ringer simple montre qu'une partie de la créatine présente initialement a disparu (le taux de créatine est exprimé en milligrammes par gramme de tissu frais) :

Cœurs frais : 1,97, 2,14;
Après 9-10 h : 1,49, 1,30;
Après 11-14 h : 1,01, 1,02, 0,84.

Dans cette expérience la variation a été en moyenne de — 44 %. Les chiffres obtenus dans des expériences semblables, portant chacune sur 5 à 9 cœurs, ont été : — 10, + 8, — 34 % et ± 0.

La comparaison des cœurs battant en présence de Ringer pur avec

(1) *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 1136.
(2) J. Nekhorocheff, *Arch. Sc. physiol.*, 6, 1952, p. 285.

ceux qui reçoivent de l'arginine montre que celle-ci contribue à rétablir, au moins en partie, le taux initial de créatine :

Cœurs frais : 1,82, 1,80, 1,64, 1,40;
Ringer : 0,95, 0,96, 0,98, 1,53;
Arginine : 1,26, 1,01, 1,32, 1,37, 1,62.

Dans cette expérience l'addition d'arginine a entraîné une augmentation moyenne de 8 %. Dans deux expériences semblables, portant au total sur 15 cœurs, l'augmentation a été de 21 % et de ± 0.

La moyenne générale de cette série d'expériences ne peut pas s'exprimer par des nombres absolus, les valeurs individuelles étant trop dissemblables. Si l'on se contente de faire la moyenne des écarts déduits de chaque expérience, on constate que sur l'ensemble du matériel examiné (36 cœurs), la variation de la créatine par rapport au taux initial a été de — 16 % dans le Ringer pur et de — 1 % dans le Ringer additionné d'arginine.

J'ai pensé qu'en faisant effectuer par tous les cœurs une somme égale de travail mécanique, les chiffres exprimant la consommation de créatine seraient plus réguliers. Avec le Docteur J. Lerique, nous avons mis au point l'appareillage adéquat pour exciter électriquement le cœur isolé de Crapaud. Pour le cœur monté sur canule de verre, dans le Ringer, nous avons trouvé les caractéristiques suivantes :

Rhéobase, 0,65 V; 120 μA; *chronaxie*, 0,5 ms; *résistance*, 6 500 ω.

L'appareil conçu par le Docteur Lerique pour répondre à ces conditions permet d'exciter simultanément 10 cœurs avec des courants carrés de tension appropriée (réglable pour chaque cœur). Nous avons travaillé aux fréquences de 26 et 46 secousses isolées par minute, pendant 10 à 24 h.

Le résultat, assez surprenant, d'une série d'expériences portant au total sur 44 cœurs excités, a été le suivant : le taux de créatine s'est abaissé par rapport au taux initial : de 5 % dans le Ringer pur et de 25 % dans le Ringer additionné d'arginine.

En conclusion, si la différence de comportement des cœurs excités et des cœurs battant spontanément reste pour l'instant inexpliquée, les résultats exposés plus haut montrent clairement qu'il y a dans le cœur isolé de Crapaud une métabolisation de la créatine. Ce phénomène est encore plus important dans le gastrocnémien de Grenouille (Nekhorocheff, *loc. cit.*). Il fait défaut dans le cœur isolé de Lapin (Fischer et Wilhelmi). Mais dans les trois cas, il semble bien établi que l'arginine joue le rôle d'un précurseur de la créatine.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

L'Académie décide de prendre sous son patronage un **Comité du Langage scientifique** qui sera composé ainsi qu'il suit :

Présidents : MM. **Georges Duhamel** et **Louis de Broglie** ;

Membres : MM. **Paul Montel**, **Léon Binet**, **Albert Portevin**, **Albert Pérard**, **René Souèges**, **Robert Courrier**, **Roger Heim**, **Georges Darrieus**, **Jacques Tréfouël**, **Gustave Ribaud**, **Paul Fallot**, **André Danjon**, **Pierre-Paul Grassé**, **Georges Chaudron**, Membres de l'Académie; MM. **Mario Roques**, **Alfred Ernout**, Membres de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres; MM. **Marius Chadefaud**, **Georges Champetier**, **Georges Combet**, **Jean Coulomb**, **Albert Dauzat**, **Jean-Marie Duhem**, **Pierre Fouché**, **Émile Pons**, **Yves Rocard**, **Jean Rostand**, **Jean Wyart**.

Secrétaires : MM. **Gérard Petiau** et **Didier Bertrand**.

La séance est levée à 16 h 35 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 7 février 1955.)

Note présentée le même jour, de MM. *Georges Netien* et *Jean Lacharme*, Apparition de pigments anthocyaniques : test d'activité des antibiotiques sur la plantule du radis :

Page 693, en référence, à la 16e ligne, après le mot Bauer, *ajouter* L. Bauer, *Naturwiss*, n° 1, 1952, p. 88.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1955.

Académie royale de Belgique. Bulletin de la classe des sciences. 5e série. T. XL, 1954. *Une détermination de rayons de δ Cephei*, par E. Vandekerkhove. Bruxelles, Palais des Académies, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Communications de l'Observatoire royal de Belgique. N° 75. *Observations des taches solaires en* 1953, par Gaston Coutrez. Bruxelles, Imprimerie Robert Louis, 1953-1954; 1 fasc. 24 cm.

Observatoire royal de Belgique. *Monographies.* 4. *Les marées terrestres*, par Paul-J. Melchior. Bruxelles, Imprimerie Robert Louis, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Proceedings of *The Academy of Natural Sciences of Philadelphia.* Vol. CVI, 1954, p. 165-183 : *Notes on Peruvian trochilidæ*, by James Boud; p. 185-205 : *The Acute toxicity of some common salts of sodium, potassium and calcium to the common bluegill* (Lepomis macrochirus Rafinesque), by Francesco B. Trama; 2 fasc. 27,5 cm.

Comité central d'Océanographie et d'étude des côtes. *Bulletin d'information*, nos 1 *à* 6, publié par le Service hydrographique de la Marine. Paris, 1949 à 1954; 6 vol. polycopiés, 27 cm (présenté par M. L. Fage).

Encyclopédie biologique. XLVI. *Le vanillier et la vanille dans le monde*, par Gilbert Bouriquet. Préfaces par Roger Heim et Maurice Guillaume. Paris, Paul Lechevalier, 1954; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

Cours de physique industrielle, par Adrien Mondièz. T. II. *Production et utilisation de la chaleur* (*Combustion, foyers, chaudières, chauffage central, séchage*). Préface de Joseph Pérès. Deuxième édition revue et augmentée. Paris, Gauthier-Villars, 1955; 1 vol. 25 cm (présenté par M. J. Pérès).

Ministère des travaux publics, des transports et du tourisme. *Rapport sur l'activité de l'Institut géographique national en* 1950-1951. *Texte* et *Planches.* Paris, Imprimerie de l'Institut géographique national, 1954; 2 vol. 26 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*). Famille 136 *bis* : *Diptérocarpacées*, par Henri Humbert. 137e famille : *Élatinacées.* 138e famille : *Canellacées.* 139e famille : *Violacées*, par Henri Perrier de la Bâthie. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Les cellules ont-elles une âme? Ou le néo-finalisme vu par un biologiste finaliste, par Louis Bounoure. Extrait de la *Revue scientifique*, n° 3321. Fasc. 1. 91e année, 1953. Paris, Les éditions de la revue scientifique; 1 fasc. 32 cm.

Revue de l'aluminium. Numéro spécial du centenaire. N° 211, juin 1954. Paris, 1954; 1 fasc. 27 cm.

Ministerio da agricultura. Instituto de Oleos. *Indice Bibliografico. Oleos-Céras-Resinas vegetals.* Vol. I. A. C., por JOANA MARIA REGINA MARTINS. Rio de Janeiro, Instituto de Oleos, 1953; 1 vol. 21 cm.

Nouvelles recherches expérimentales sur les origines de la lignée reproductrice chez la grenouille rousse, par LOUIS BOUNOURE, RÉGINE AUBRY et MARIE-LOUISE HUCK. Extrait de *Journal of Embryology and Experimental Morphology*. Vol. II, part. 3, 1954. Oxford, At the Clarendon Press; 1 fasc. 25,5 cm.

Niels Henrik Abel. Neue biographische Funde, von VIGGO BRUN, in *Journal für die reine und angewandte Mathematik*. Band 193. Heft 3/4, 1954. Berlin, Verlag Walter De Gruyter, 1954; 1 fasc. 28,5 cm.

Carte de la végétation de l'Algérie, publiée par le Gouvernement général de l'Algérie, *Beni Abbès*, par PH. GUINET, à l'échelle 1/200 000e; 1 planche 105,5 × 74 cm.

L'Abbé Nollet. Un physicien au siècle des lumières, par JEAN TORLAIS. Préface par LÉON BINET. Paris, SIPUCO, 1954; 1 vol. 19,5 cm.

Id. — *Bibliographie*; 1 fasc. dactylographié, 30 cm.

Comment se meuvent les animaux, par J. GRAY, illustré par E. BAWDEN, traduit par H. COUPPIÉ, in *Les heures scientifiques*. Paris, Dunod, 1955; 1 vol. 21,5 cm.

La logique et la science (Étude épistémologique), par PAUL CÉSARI, in *Les heures scientifiques*. Paris, Dunod, 1955; 1 vol. 21,5 cm.

(*A suivre*).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 MARS 1955.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur CHARLES COURTOT, *Correspondant pour la section de Chimie*, par M. MARCEL DELÉPINE.

CHARLES COURTOT est né à Besançon le 7 mars 1888; il avait été nommé correspondant de notre Compagnie le 23 avril 1945. Il est décédé le 25 février dernier.

Au cours même de ses études d'enseignement supérieur, à Nancy, il fut, dès 1909, délégué préparateur à l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de cette ville, auprès de Grignard qui venait de succéder à Blaise. Sans mentionner les différentes étapes qu'il a franchies, nous dirons seulement qu'en 1924 il devint professeur du cours de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences de Nancy. Il enseigna aussi à l'Institut commercial de Nancy.

Comme préparateur de Grignard, il a débuté dans la recherche en 1911 par une collaboration avec son maître. Le thème du travail entrepris était de montrer que chez certains hydrocarbures à groupement méthylénique CH_2 compris entre deux atomes de carbone porteurs d'une double liaison, un hydrogène de ce groupement est susceptible de réagir avec les organomagnésiens ordinaires, avec formation d'un magnésien des dits hydrocarbures, et de mettre à jour les propriétés réactives de cette catégorie de combinaisons nouvelles : oxydation en alcools, carbonatation, halogénation, nitrilation, duplication du radical, action des aldéhydes et des cétones de la série grasse ou de la série aromatique, etc.

En fait, le cyclopentadiène, l'indène (ou benzocyclopentadiène), le fluorène (ou dibenzocyclopentadiène) subissent ces transformations et, dès lors, il n'y eut qu'à développer leurs réactions.

Ce fut l'objet d'une thèse remarquable de doctorat ès-sciences, intitulée : *Étude dans la série des fulvènes*, soutenue en 1915 à Nancy. Dans cette

thèse qui couvrit plus de 230 pages des *Annales de Chimie*, Courtot s'intéressa surtout aux produits de condensation avec les aldéhydes et les acétones; il en résulte des alcools secondaires ou tertiaires (dits fulvanols) dont la déshydratation conduit à des carbures possédant une nouvelle liaison éthylénique, hors du noyau cyclopentadiénique, mais conjuguée avec celles de ce noyau. Ce sont ces carbures que le chimiste allemand Thiele (qui en prépara quelques exemplaires auparavant, mais par d'autres méthodes) avait appelés *fulvènes*. Thiele n'avait pas su obtenir les alcools ou fulvanols auxquels la méthode magnésienne permet d'accéder.

Les fulvanols sont incolores; les fulvènes sont colorés; d'où des considérations intéressantes sur les relations entre la couleur et la multiplicité des doubles liaisons. Comme à cette époque le nombre des hydrocarbures colorés était fort restreint, on voit tout l'intérêt du travail de Courtot.

Ajoutons que dans cette période de 1911 à 1915, Courtot participa avec son maître Grignard à d'autres travaux notables, et en particulier à la nitrilation des organomagnésiens. La date de 1915 nous permettra de dire que Courtot, bien que dispensé de participer à la guerre en raison de l'amputation d'une jambe, se dévoua sans compter dans les hôpitaux de sa ville, tout en parant aux services déficients de l'enseignement dont les titulaires étaient au front; la menace allemande s'accentuant, on sait que l'Institut chimique de Nancy dut fermer ses portes en 1916. Ici se place un événement qui devait orienter la carrière de Courtot. Un chimiste industriel de grand mérite, M. Freyss, détermina Courtot à le suivre pour travailler dans une fabrique italienne d'explosifs à Milan. Là il se trouva en contact quotidien avec un autre exilé, Emilio Noelting, le réputé directeur de l'École de Chimie de Mulhouse, célèbre pour ses travaux sur les matières colorantes. Il acquit auprès de ce savant des connaissances étendues dans ce domaine et, lorsqu'en 1921 il revint à Nancy, on le chargea du cours de chimie appliquée de la Faculté des Sciences; puis, lorsque la chaire de Chimie tinctoriale de Nancy devint libre en 1924, par suite du départ de M. Guyot, il en devint le titulaire.

Dès lors, il se consacra à peu près exclusivement à la chimie des colorants, à leurs propriétés, à leurs applications et à toutes les matières utilisées dans cette importante industrie. Il y recruta de nombreux élèves destinés aussi bien à l'industrie qu'à l'enseignement; il continua avec leur concours à une extension considérable et systématique de l'étude des dérivés fluoréniques; sans compter bien d'autres travaux.

Les combinaisons multinucléaires l'ont toujours intéressé. C'est ainsi que le sulfure de diphénylène qui représente un fluorène dont un CH_2 bivalent est remplacé par un atome de soufre doit, outre les réactions propres au soufre, pouvoir subir toutes sortes de substitutions par Cl, Br, NO_2, NH_2, CO_2H, etc. D'où une étude d'une préparation plus avantageuse

du sulfure de diphénylène et, par la suite, celle d'un séléniure, puis d'un tellurure.

Enfin, Courtot a ajouté un nouveau chapitre à l'histoire déjà si étendue des organomagnésiens en montrant que d'autres corps, tels que le benzo- et le méthylbenzothiazol ont aussi un hydrogène suffisamment acide pour décomposer les magnésiens aliphatiques et devenir eux-mêmes des magnésiens. Il a porté aussi son attention sur les sulfites, les sulfates d'alcoyles, les sulfinones, les sulfones au point de vue réfractif et en a signalé les singularités.

Je passe sur bien d'autres recherches pour ajouter que Courtot avait acquis dans sa ville, par son dévouement à la chose publique, une notoriété telle qu'en 1929 il fut élu Conseiller municipal. Il était membre ou président de diverses organisations de bienfaisance ou de culture intellectuelle, pour le plus grand bien de ses concitoyens. Il crut de son devoir de rester au milieu d'eux, lors de la tourmente de 1940, tandis que la majeure partie du personnel avait été évacuée à Clermont-Ferrand.

Nous retrouvons ce dévouement à la collectivité dans l'ample participation de Courtot à la rédaction du *Traité de Chimie organique* de Grignard, dont il a écrit des chapitres fort importants : fluorène, composés organophosphorés, -arséniés, -organométalliques. Ce dernier chapitre comporte à lui seul plus de 600 pages. Déjà, en 1926, Courtot avait publié une belle monographie intitulée : *Le magnésium en Chimie organique*.

Enfin, il était assez naturel que ce fût Courtot qui écrivit la biographie de son maître. Il s'en est acquitté magistralement; il est heureux qu'au *Bulletin de la Société chimique de France* ait été confiée la garde de la mémoire de notre illustre confrère Grignard.

Bref, à côté du savant, nous avons eu l'homme de grand cœur. Et pourtant, les épreuves ne lui furent pas épargnées. Depuis des années, il était devenu impotent et fut obligé de renoncer à ses fonctions. J'ai eu bien des fois de ses nouvelles; on y trouvait toujours l'empreinte d'une affectueuse aménité et jamais une plainte sur son malheur.

L'Académie s'unit à ses proches, enfants et petits-enfants, pour déplorer avec eux sa disparition prématurée.

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur la descente des batardeaux en eau vive.*

Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Louis Castex**.

La manœuvre des batardeaux dans un courant de vitesse notable pose des problèmes délicats en raison de l'importance des efforts hydrodynamiques qui prennent naissance.

Nous avons étudié, sur un modèle réduit à l'échelle 1/5e, la manœuvre

(*) Séance du 14 mars 1955.

en eau vive des éléments du batardeau du barrage mobile de Luzech, sur le Lot.

Le modèle (*fig.* 1) a été étudié dans le grand canal du Laboratoire de Banleve (longueur 115 m, largeur 4 m), avec des débits dans le modèle atteignant 9 m^3/s.

Toutes les données indiquées dans la suite sont ramenées à l'ouvrage réel, en particulier les dimensions de l'élément de batardeau (largeur utile 20 m, hauteur 2 m), la vitesse d'attaque (de 1,50 à 3 m/s) et le tirant d'eau (8,40 m).

Le moteur entraînant la manœuvre du batardeau, par l'intermédiaire d'un démultiplicateur, est actionné en courant continu, suivant le système Ward Léonard permettant une grande souplesse de marche.

Les efforts sont mesurés au moyen d'un anneau dynamométrique muni de strain gages et d'un galvanomètre électromagnétique. Un système potentiométrique permet d'enregistrer la position du batardeau sur le graphique où s'inscrivent les efforts et les temps.

La vitesse d'attaque est conventionnellement mesurée par un moulinet placé dans le plan de symétrie du canal, à mi-distance entre la section de manœuvre et la vanne de tête.

Nous reproduisons six enregistrements correspondants aux efforts mesurés, pour une descente à 0,13 m/s, avec une vitesse d'attaque de l'ordre de 3 m/s, pour trois types légèrement différents de batardeau :

B-1 : batardeau sous sa forme initiale, d'un poids de 32 t;

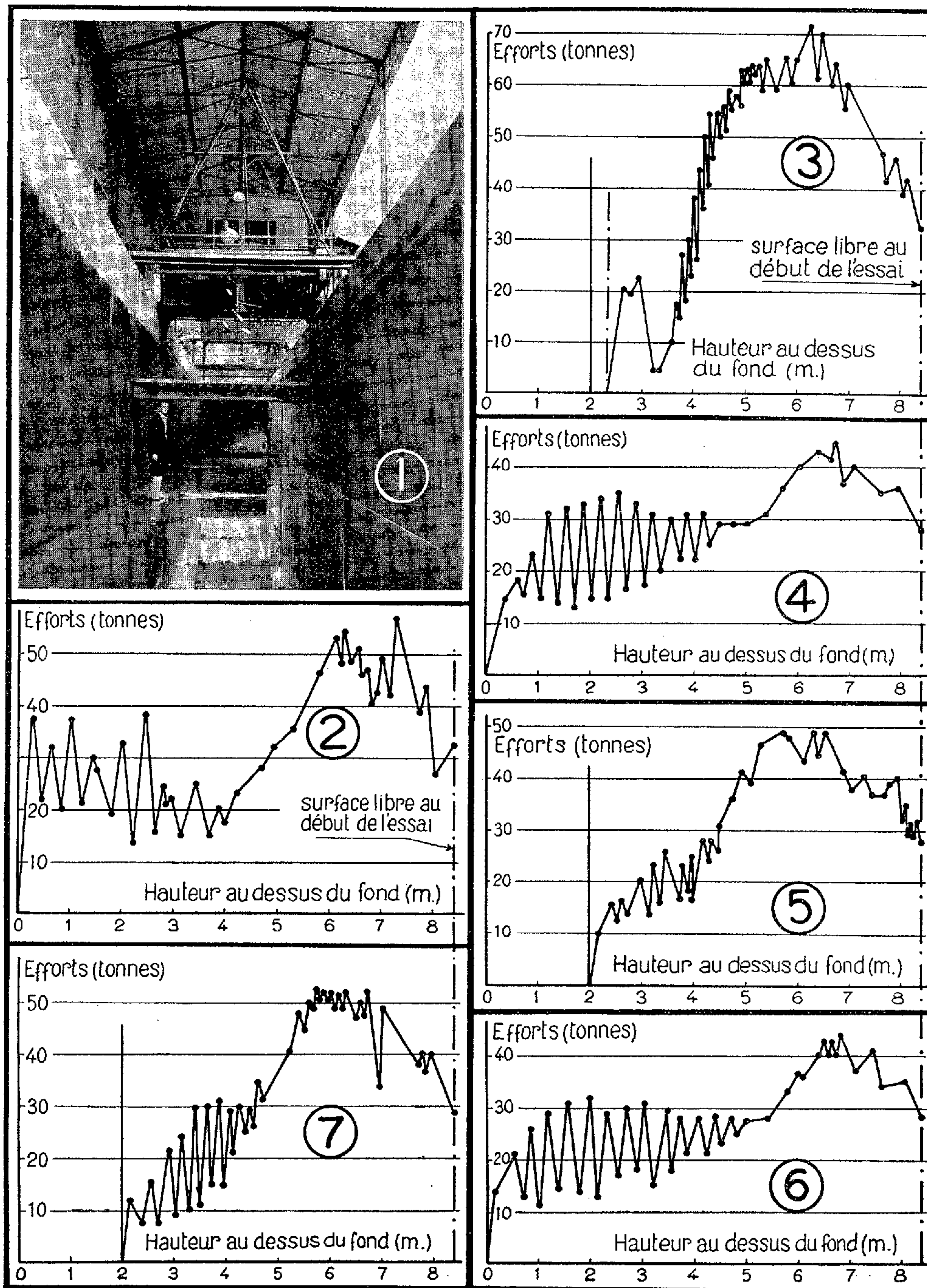
B-2 : batardeau avec poutre maîtresse percée de trous rectangulaires sur 27 % environ de sa surface (poids, 28 t);

B-3 : les trous rectangulaires sont remplacés par des trous ovales correspondant à une surface sensiblement équivalente (poids, 28 t).

Le tableau ci-après renvoie aux figures donnant les divers enregistrements des efforts et précise les conditions de fonctionnement; les numéros des éléments de batardeau correspondent à l'ordre de mise en place (premier pour l'élément inférieur, second pour l'élément superposé, etc.).

Type de batardeau.	Vitesse d'attaque (m/s).	Numéro de la figure.	Numéro de l'élément.	Effort maximum (t).
B-1	3	2	Premier	56,5
B-1	2,5	3	Second	71,5
B-2	3	4	Premier	45
B-2	2,5	5	Second	49
B-3	2,9	6	Premier	44
B-3	2,5	7	Second	52,5

On observe les oscillations importantes que subit l'effort dans certaines positions du batardeau, et dont l'amplitude atteint, pour le premier élément, 25 t dans le cas du batardeau B-1 et 20 t dans celui des éléments B-2 ou B-3.



D'autre part, avec le batardeau B-1, la descente du deuxième élément s'arrête, alors que celui-ci est encore à 0,35 m au-dessus du premier; par contre, la mise au contact entre les deux éléments superposés, s'effectue normalement pour les batardeaux B-2 et B-3.

L'ensemble de nos expériences nous conduit à conclure que la descente en eau vive des éléments de batardeau peut être caractérisée par :

1° L'apparition d'efforts pouvant atteindre le double et même le triple du poids du batardeau, pour une vitesse d'attaque de l'ordre de 3 m/s;

2° La naissance d'oscillations de l'effort, oscillations à période courte et de grande amplitude;

3° L'impossibilité, pour le deuxième élément, de venir au contact du premier, préalablement mis en place, quand la vitesse d'attaque dépasse une certaine valeur (2,25 m/s dans le cas du batardeau du type B-1);

4° L'intérêt de ramener au minimum les surfaces horizontales soumises à l'action de l'eau, pour réduire notablement les inconvénients précédents.

PHYSIOLOGIE. — *Sur une substance de choix, la glucosamine, pour assurer une survie de longue durée du cœur isolé d'*Helix pomatia. Note de MM. **Léon Binet, Antoine Jullien, Jean Ripplinger** et **Jean Cardot**.

Dans des recherches antérieures, nous avons étudié la durée de survie du cœur d'*Helix pomatia* après excision, l'organe étant conservé à basse température (+ 2°), non tendu, et baignant seulement dans des solutions salines dont nous faisions varier la composition et la concentration. A intervalles réguliers, tous les trois ou quatre jours, les cœurs étaient retirés de la chambre froide, réchauffés progressivement jusqu'à une température comprise entre 18 et 27°, puis montés sur le myographe; leur activité enregistrée, ils étaient replacés dans le même milieu renouvelé et à la température initiale. Dans ces expériences, deux facteurs entraient en jeu, la température et la salinité. En prenant comme test de la survie du cœur, la possibilité pour l'organe de se contracter rythmiquement, le liquide qui se révèle le plus favorable répond à la formule suivante (par litre : 0,099 mol-g NaCl; 0,002 mol-g KCl; 0,010 mol-g $CaCl_2$), avec un rapport (Na + K)/Ca égal à 10, et un rapport Na/K égal à 50; une telle solution est capable d'assurer une survie maximale de 21 jours [1] qui se marque, après ce laps de temps, par de belles contractions, amples et régulières, de l'étage inférieur du cœur.

Le présent travail est l'exposé succinct des résultats que nous avons obtenus, à la suite d'essais conduits en vue d'augmenter ce temps de 21 jours,

---

[1] A. Jullien, J. Cardot et D. Rerat, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 694.

par adjonction, au milieu précédent, de substances chimiques variées; nos expériences se sont étalées sur une durée de 18 mois et ont été répétées à diverses reprises. Nous avons utilisé des antibiotiques naturels (pénicilline, bacitracine, streptomycine) ou de synthèse (sulfamides : soludagénan et solumédine), des acides aminés (glycocolle, leucine, acide aspartique, méthionine, phénylalanine, tryptophane), un tripeptide : le glutathion, des vitamines hydrosolubles (aneurine, nicotinamide, acide ascorbique, adermine, inositol), des alcaloïdes (morphine, cocaïne, curare), des dérivés puriques : l'adénosine et l'acide adénylique, des sucres (ribose, glucose, galactose, fructose, sorbose, maltose, raffinose, glucosamine). Tous ces composés ont été adjoints séparément au liquide salin optimal, à des concentrations variant de 1/1000e à 1/100 000e, en passant par les valeurs 1/5 000e et 1/10 000e.

Enfin, nous avons utilisé également l'huile de paraffine du Codex ainsi que des huiles végétales (arachide, amandes douces, ricin) dans lesquelles les cœurs étaient plongés directement.

Dans les conditions qui furent celles de nos expériences, les possibilités fonctionnelles du cœur disparaissent après 2 à 6 jours avec les antibiotiques naturels, après 12 jours avec les antibiotiques de synthèse, après 2 jours avec le curare, 10 jours avec la morphine, 17 jours avec la cocaïne, après 5 à 8 jours pour les sucres à l'exception de la glucosamine, 6 à 15 jours avec les acides aminés à l'exception de la phénylalanine, 6 jours avec le glutathion, après 8 à 10 jours avec les vitamines, 21 jours avec les dérivés puriques à l'exception de l'adénosine, 12 jours avec l'huile de paraffine du Codex, 8 à 12 jours avec les huiles végétales.

Ces constatations paraissent fournir la preuve que les substances précédentes ne sont pas favorables à la conservation de l'activité du cœur isolé; elles réduisent et freinent les effets propres de l'excipient, ce dernier étant capable à lui seul d'assurer une survie maximale de 21 jours. Par contre, les expériences conduites avec un acide aminé : la phénylalanine, avec un dérivé purique : l'adénosine, et avec un sucre : la glucosamine nous ont apporté des résultats tout opposés; ces composés se sont révélés extrêmement favorables au maintien d'un automatisme prolongé du cœur avec une priorité nette pour la glucosamine; ils permettent des survies respectives de 24 jours pour la phénylalanine, de 25 jours pour l'adénosine et de 34 jours pour la glucosamine à la concentration de 1/5 000e. Après ce délai de 34 jours, l'organe, réchauffé à $+ 20°$, manifeste, par son étage inférieur, un automatisme du type secondaire ([2]) assez lent, régulier, à systoles bien marquées sans plateau. Les trois composés augmentent donc, dans de très notables proportions les effets spécifiques du liquide salin seul.

([2]) A. JULLIEN, J. RIPPLINGER et Mlle M. JOLY, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 911.

En résumé, parmi les rares substances étudiées et susceptibles de favoriser la survie du cœur après excision, un sucre, la glucosamine, occupe une place préférentielle; en solution dans un liquide salin adéquat, elle a la remarquable propriété de conserver, pour une durée dépassant un mois, l'automatisme ventriculaire du cœur isolé d'*Helix pomatia.*

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier intitulé : *Un naturaliste autour du monde.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis de Broglie** : Maurice d'Ocagne. *Histoire abrégée des sciences mathématiques.* Ouvrage recueilli et achevé par René Dugas.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **Jean Timmermans** et **Arne Tiselius** sont élus Correspondants pour les sections des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. *Edwin Hubble,* décédé et de M. *Manne Siegbahn,* élu Associé étranger.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la *Chaire de Zoologie* (*Vers et Crustacés*), vacante au Muséum National d'Histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. **Robert-Ph. Dollfus** prie l'Académie de bien vouloir le comprendre parmi les candidats à la *Chaire de Zoologie* (*Vers et Crustacés*) vacante au Muséum National d'Histoire naturelle.

Le Président et le Recteur de l'**École polytechnique de Zurich** invitent l'Académie à se faire représenter aux fêtes du Centenaire de cette École, qui auront lieu en automne 1955.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Le frottement et l'usure des métaux. Les anti-frictions,* par Roger Cazaud. Préface de Jean Cournot.

2° Collection de Logique mathématique. Série A. VIII. *Théorie métamathématique des idéaux,* par ABRAHAM ROBINSON.

3° *Agra University. Silver Jubilee,* 1952.

4° Polskie Towarzystwo Geograficzne. *Slownik nazw geograficznych Polski zachodniej i polnocnej* (*Dictionnaire des noms géographiques de la Pologne de l'Ouest et du Nord*), par STALISLAW ROSPOND. Tomes I et II.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la confluence des fonctions de Bessel généralisées.* Note de Mlle **DENISE HUET**, présentée par M. Henri Villat.

Les fonctions de Bessel généralisées ont été introduites par M. J. Delsarte [1] : Si G désigne un groupe compact de transformations linéaires opérant dans l'espace C^n à n dimensions complexes, on les obtient en prenant la moyenne des transformées de l'exponentielle : $\exp\langle \lambda x \rangle$, par le groupe G. Ces fonctions ne dépendent que des invariants du groupe et sont solutions d'un système d'équations différentielles aux dérivées partielles, linéaires et homogènes, comportant autant d'équations que le groupe G compte d'invariants algébriquement indépendants. Un cas particulièrement étudié par M. J. Delsarte est celui où les p invariants du groupe G, $(p < n)$, sont p monomes :

$$u_j = x_1^{m_{j1}} x_2^{m_{j2}} \ldots x_n^{m_{jn}} \qquad (j = 1, 2, \ldots, p),$$

où les exposants m_{ji} sont des entiers rationnels positifs constituant une matrice primitive. On peut alors introduire un « index » $q \in C^n$ (analogue à l'indice des fonctions de Bessel classiques). Les fonctions correspondantes sont des fonctions des p variables u solutions du système différentiel.

$$\Delta_j^q f \equiv u_j x^q \frac{\partial^{m_{j1}+\ldots+m_{jn}}}{\partial x_1^{m_{j1}} \ldots \partial x_n^{m_{jn}}} (x^{-q} f) = \nu_j u_j f \qquad (j = 1, 2, \ldots, p),$$

où ne figurent, en fait, que les variables u. Les solutions « régulières » de ce système ont été déterminées par M. J. Delsarte. Elles forment un espace vectoriel de dimension finie, sont développables en séries entières procédant suivant les puissances des variables u,

$$(1) \qquad \Lambda_\lambda(u) = \sum_{l \in Z^p} \frac{(\nu u)^{l+\lambda}}{(l\mathrm{M} + \lambda\mathrm{M} - q)\,!\,!},$$

où M désigne la matrice des m_{ji}, où $\lambda \in C^p$ est déterminé par certaines conditions arithmétiques assurant la convergence.

En général, les solutions régulières ainsi déterminées sont distinctes. Mais il

---

(1) *Sur certains systèmes d'équations aux dérivées partielles à une seule fonction inconnue et sur une généralisation de la théorie des fonctions de Bessel* (*Premier Colloque sur les équations aux dérivées partielles*, Louvain, 1953).

peut y avoir *confluence* d'un certain nombre de solutions régulières, pour certains index q. Il apparaît alors des solutions logarithmiques. Dans le cas le plus simple on peut satisfaire formellement au système étudié par des expressions de la forme : $A(u)\operatorname{Log} u_k + B_k(u)$ $(k = 1, 2, \ldots, p)$, où $A(u)$ est une série du type (1), et où $B_k(u)$ est une nouvelle série entière. Une discussion arithmétique montre qu'on peut assurer la convergence par une combinaison linéaire bien choisie d'expressions de ce type. Le nombre des solutions logarithmiques distinctes ainsi trouvées est exactement celui qui comble le déficit constaté dans la dimension de l'ensemble des solutions régulières.

Il existe aussi des cas de confluences multiples, faisant apparaître des solutions plusieurs fois logarithmiques. Par exemple, on aura des combinaisons linéaires convenables d'expressions de la forme

$$A(u)\operatorname{Log} u_k \operatorname{Log} u_l + B_k(u)\operatorname{Log} u_l + B_l(u)\operatorname{Log} u_k + C_{kl}(u),$$

où $C_{kl}(u)$ est une nouvelle série entière. Certaines combinaisons linéaires de ces expressions donneront des expressions convergentes. Le procédé se généralise, mais on ne peut avoir, au maximum, que des solutions $n-p$ fois logarithmiques. La discussion complète montre qu'on peut toujours combler exactement le déficit qui apparaît par confluence des solutions régulières.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Classe caractéristique d'une application continue.* Note (*) de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

Nous associons une classe caractéristique aux suites exactes classiques de la cohomologie. La considération du diagramme d'une application continue ξ, que nous avons introduit dans [1], permet de définir la classe caractéristique de ξ, associée à sa suite spectrale; lorsque ξ est fibrée par des sphères, elle coïncide avec la classe caractéristique que Thom-Chern-Spanier ont définie dans ce cas particulier [2].

1. Soit $0 \to A \to B \to C \to 0$ une suite exacte de groupes abéliens : nous appellerons l'élément β du groupe $\operatorname{Ext}(C; A)$ qu'elle détermine, sa *classe caractéristique*.

a. Soit G un groupe sans torsion, différentiel, gradué, la différentielle δ étant de degré $+1$. Il existe un homomorphisme naturel

$$H^n(G \otimes C) \otimes \operatorname{Ext}(C; A) \to H^{n+1}(G \otimes A).$$

L'homomorphisme $H^n(G \otimes C) \otimes \beta \to H^{n+1}(G \otimes A)$, de $H^n(G \otimes C)$ dans $H^{n+1}(G \otimes A)$ est l'homomorphisme « cobord » δ^* de la suite exacte de cohomologie :

$$\ldots \to H^n(G \otimes A) \to H^n(G \otimes B) \to H^n(G \otimes C) \xrightarrow{\delta^*} H^{n+1}(G \otimes A) \to \ldots.$$

(*) Séance du 14 mars 1955.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1286; *Proceedings N. A. S.*, février 1955.

(2) D'où, par exemple, le théorème de Leray-Hirsch.

b. Si $\mathcal{G}$ est un groupe libre, différentiel, gradué, la différentielle ∂ étant de degré -1, il existe un homomorphisme naturel :

$$H^n[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ C)] \otimes \mathrm{Ext}(C;\ A) \to H^{n+1}[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ A)].$$

L'homomorphisme $H^n[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ C)] \otimes \beta \to H^{n+1}[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ A)]$, de $H^n[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ C)]$ dans $H^{n+1}[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ A)]$, est l'homomorphisme « cobord » δ^* de la suite exacte de cohomologie

$$\ldots \to H^n[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ A)] \to H^n[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ B)] \to H^n[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ C)] \xrightarrow{\delta^*} H^{n+1}[\mathrm{Hom}(\mathcal{G};\ A)] \to \ldots .$$

2. Soient maintenant Y un espace topologique paracompact et

$$(\Sigma):\quad 0 \to A \to B \to C \to 0$$

une suite exacte de faisceaux *localement triviale* ([3]) sur Y. Elle détermine une suite exacte de cohomologie :

$$(S):\quad 0 \to H^0(Y;\ A) \to \ldots H^p(Y;\ A) \to H^p(Y;\ B) \to H^p(Y;\ C) \to H^{p+1}(Y;\ A) \to \ldots .$$

L'étude générale de l'homomorphisme cobord δ^*, trop longue pour être exposée ici, montre que, si $z^p \in z(Y^p;\ C)$, et c^p une cochaîne de $(Y^p;\ B)$ dont z^p est l'image, δc^p est la somme de deux cochaînes, la première dépendant principalement des propriétés spatiales de (Σ), la seconde de ses propriétés algébriques. Si par exemple (Σ) est triviale sur Y ([4]), la première est nulle, si (Σ) est localement complètement triviale ([4]), la seconde est nulle. *Étudions ce dernier cas* :

L'image $\gamma \in H^1[Y;\ \mathrm{Hom}(C;\ A)]$ de la classe fondamentale de C sur Y dans :

$$0 \to H^0[Y;\ \mathrm{Hom}(C;\ A)] \to H^0(Y;\ \mathrm{Hom}(C;\ B)] \to H^0[Y;\ \mathrm{Hom}(C;\ C)] \to H^1[Y;\ \mathrm{Hom}(C;\ A)] \to \ldots$$

sera alors appelée la classe caractéristique γ de la suite (Σ).

THÉORÈME. — *Dans l'accouplement* $H^n(Y;C) \otimes H^1[Y;\mathrm{Hom}(C;A)] \to H^{n+1}(Y;A)$, *le « cup-produit »* $H^n(Y;\ C) \otimes \gamma \to H^{n+1}(Y;\ A)$ *est, si la suite* (Σ) *est localement complètement triviale, l'homomorphisme cobord* δ^* *de la suite de cohomologie* (S).

L'annulation de γ *entraîne la décomposition de cette suite exacte en morceaux homogènes*

$$0 \to H^n(Y;\ A) \to H^n(Y;\ B) \to H^n(Y;\ C \to 0.$$

3. Soient ξ une application continue d'un espace X dans un espace paracompact Y, $\mathcal{A}'$ un faisceau sur X, image par $\overset{-1}{\xi}$ d'un faisceau localement constant $\mathcal{A}$ sur Y. Si $(W;\ \mathcal{A}')$ est l'anneau des cochaînes d'Alexander ou singulières, de l'ouvert W de X à coefficients dans $\mathcal{A}'$, et B le faisceau différentiel gradué sur Y déterminé par $B(V) = (\overset{-1}{\xi}V;\ \mathcal{A}')$, δB, Z, $\mathcal{H}$, les faisceaux des

([3]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1183.

([4]) d'où, par exemple, le théorème de Leray-Hirsch.

bords, des cycles et d'homologie de B sur Y : supposons alors la suite exacte de faisceaux $0 \to \partial B \to Z \to \mathcal{H} \to 0$ localement complètement triviale (par exemple : ξ est fibrée et H(F) possède une base). Sa classe caractéristique sera appelée la *classe caractéristique* $\gamma(\xi)$ *de l'application continue* ξ.

La classe caractéristique de $0 \to \partial B^{n-1} \to Z^n \to \mathcal{H}^n \to 0$, sera la classe caractéristique $\gamma^n(\xi)$ de degré n de ξ. On a

$$\gamma(\xi) = \sum_{n>0} \gamma^n(\xi) \qquad (\gamma^0(\xi) = 0).$$

THÉORÈME. — *La classe caractéristique* $\gamma(\xi)$ *détermine tous les homomorphismes* $\partial^\star$: $H(Y^{p+1}; \partial B^{q-1}) \leftarrow H(Y^p; \mathcal{H}^q)$ *du diagramme de* ξ *défini dans* (¹) (*qui définissent les différentielles* ∂_r *de la suite spectrale de* ξ), *par*

$$H(Y^{p+1}; \partial B^{q-1}) \leftarrow H(Y^p; \mathcal{H}^q) \cup \gamma^q(\xi).$$

En particulier $\gamma(\xi) = 0$ *entraîne la trivialité de la suite spectrale de* ξ (⁴).

4. Lorsque ξ est une application fibrée, de fibre F, le faisceau $\mathcal{H}$ est localement constant et isomorphe à H(F).

Si F est une sphère homologique de dimension k, pour $n \neq k$, $\gamma^n(\xi) = 0$, $\gamma(\xi) = \gamma^k(\xi)$ est l'image de la classe fondamentale : $H^0[Y; \mathrm{Hom}(H^k(F); H^k(F))] \to H^1[Y; \mathrm{Hom}(H^k(F); \partial B^{k-1})]$. Si, par exemple, X est orientable, c'est l'image de la classe f déterminée par le générateur s de $H^k(F)$, de $H^0[Y; H^k(F)]$ dans $H^1(Y; \partial B^{k-1})$. Notre diagramme (²), montre que ce dernier groupe est canoniquement isomorphe à $H^{k+1}(Y; \mathfrak{A})$, et que $\gamma(\xi)$ peut être ainsi identifiée à $\partial_{k+1} f$, ∂_{k+1} étant la différentielle d'indice $k+1$ de la suite spectrale de ξ : on retrouve la classe caractéristique définie par Thom-Chern-Spanier (⁵).

5. Notons que, alors que la classe caractéristique « homotopique » classique d'un espace fibré ayant pour base un complexe cellulaire, n'est définie que pour la dimension critique de la fibre, la classe caractéristique ci-dessus est définie pour toutes les dimensions (et pour des applications continues non fibrées). Diverses applications seront données dans de prochaines publications.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces fibrés analytiques-réels et formes de Kähler analytiques réelles sur les espaces fibrés analytiques complexes.* Note de M. **André Blanchard**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le but de cette Note est de préciser les conditions d'existence d'une forme de Kähler analytique réelle sur un espace fibré analytique complexe compact (¹).

(⁵) R. Thom, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 427; *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182; S.-S. Chern et E.-H. Spanier, *Proceedings Nat. Acad. Sc.*, 36, 1950, p. 248.

(¹) A. Blanchard, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2281.

1. *Convention.* — V étant une variété analytique réelle, et W une partie fermée de V, l'expression « W admet un plongement prolongeable » voudra dire : « Il existe une application analytique réelle f de V dans un espace numérique R^n, dont la restriction à W soit biunivoque, propre et telle que le jacobien de f soit de rang égal à la dimension de V en tout point de W ».

Lemme 1 ([2]). — *Soit* B *une sous-variété analytique réelle d'un espace* R^n *et* E(B, V, G) *un espace fibré à fibre vectorielle* V (G *est un groupe linéaire opérant sur* V). *Alors l'image inverse dans* E *d'un compact quelconque de* B *admet un plongement prolongeable.*

En effet le théorème A ([3]) est valable pour la variété B ([4]); on l'applique au faisceau des germes de section du fibré dual pour séparer les points d'une même fibre, puis on ajoute au besoin les coordonnées définissant le plongement de B.

Lemme 2. — *Soit* B *une sous-variété analytique réelle d'un espace* R^n, *et* P(B, G) *un espace fibré principal analytique réel dont la fibre* G *est un groupe fermé de matrices. Alors l'image inverse dans* P *d'un compact quelconque de* B *admet un plongement prolongeable.*

En effet le lemme 1 s'étend à un fibré E(B, F, G) dont la fibre se plonge dans un R^m de manière que les opérations de G sur F soient induites par un groupe linéaire, ceci est le cas de G plongé dans R^m en prenant comme coordonnées les éléments des matrices ainsi que l'inverse de leur déterminant.

Lemme 3. — *Soit* B *une sous-variété analytique réelle compacte d'un espace* R^n, *et* P(B, G) *un espace fibré principal analytique réel dont la fibre est un groupe de Lie connexe quelconque* G. *Alors tout compact de* P(B, G) *admet un plongement prolongeable.*

G est revêtement d'un groupe formé de matrice G', le groupe de Galois du revêtement étant le noyau N de $G \to G'$, N est un groupe abélien à un nombre fini de générateurs. L'espace $P'(B, G) = P(B, G)/N$ est plongeable dans un espace numérique d'après le lemme 2, puis N pouvant être considéré comme groupe fermé de matrices il suffit d'appliquer le lemme 2 à la fibration de P(B, G) par N sur P'(B, G).

Lemme 4. — *Les hypothèses du lemme* 3 *étant conservées, soit* K *un sous-groupe compact de* G. *Alors tout compact de* P(B, G)/K *admet un plongement prolongeable.*

Les fonctions analytiques sur P/K s'obtiennent à partir de celles de P au moyen d'une opération bécarre évidente; on peut séparer deux points de P/K grâce à l'existence de fonctions analytiques dans P approchant une fonction continue prenant les valeurs 0 et 1 sur deux compacts disjoints, et obtenir des coordonnées locales dans P/K grâce à l'existence de fonctions analytiques dans P approchant un développement limité donné sur un compact de P.

([2]) Les lemmes 1 et 2 m'ont été suggérés par J.-P. Serre.
([3]) Séminaire H. Cartan, 1951-1952, exposé XX (ronéotypé).
([4]) Résultat non publié de H. Cartan.

Si P/K fibré sur B admet une section continue, utilisant un plongement analytique d'un voisinage compact de cette section, on sait transformer celle-ci en une section analytique (d'après J. H. C. Witehead) d'où :

THÉORÈME 1. — *Soit* B *une sous-variété analytique réelle compacte de* R^n, P (B, G) *un espace fibré principal analytique réel dont la fibre* G *est un groupe de Lie connexe, et* K *un sous-groupe compact de* G. *Alors* P/K *admet une section analytique chaque fois qu'il admet une section continue.*

CONSÉQUENCE. — *Si* E (B, F, G) *est une structure fibrée,* G *ayant un nombre fini de composantes connexes, le groupe structural peut être réduit à un sous-groupe compact maximal de* G.

2. Soit E(B, F) un espace fibré analytique complexe compact; s'il admet une forme de Kähler analytique réelle, la fibre possède évidemment la même propriété, et la base également comme on le voit en considérant la forme P considérée dans [1]. Réciproquement supposons que E (B, F) soit kählérien, $\pi_1(B)$ opérant trivialement sur $H^1(F)$, que B et F possèdent des formes de Kähler analytiques réelles, et en outre que le groupe structural n'ait qu'un nombre fini de composantes connexes. B est au point de vue analytique-réel une sous-variété compacte d'un R^n; le groupe structural de E(B, F) considéré comme espace *fibré analytique-réel* peut être réduit à un groupe compact K d'automorphismes analytiques complexes, une forme de Kähler analytique invariante par K sur la fibre type (qui s'obtient à partir d'une forme de Kähler analytique au moyen d'une opération de moyenne des transformées par les éléments de K) détermine dans E des formes de Kähler sur les fibres variant analytiquement.

Les premières approximations des H [notations de [1]] déterminées au moyen d'un opérateur de Green sont automatiquement analytiques; on doit les corriger pour qu'ils définissent une connexion dans E : on constate qu'on se heurte au premier groupe de cohomologie d'un faisceau analytique réel cohérent sur B; ce groupe est nul [3], ce qui permet de modifier les H de manière qu'ils soient toujours analytiques. Les u_k sont alors analytiques, les w_k aussi car on les détermine au moyen d'un opérateur de Green. Les f^0 sont alors analytiques pourvu que leurs moyennes sur les fibres soient analytiques dans B, ce qui est possible puisque B possède une forme de Kähler analytique. E admet alors une forme de Kähler analytique réelle. De plus si on se borne au cas où G n'a qu'un nombre fini de composantes connexes on peut ne plus supposer que $\pi_1(B)$ opère trivialement sur $H^1(F)$, en passant par l'intermédiaire d'un revêtement fini de B.

THÉORÈME 2. — *Soit* E (B, F) *un espace fibré analytique complexe compact kählérien dont le groupe structural n'a qu'un nombre fini de composantes connexes. Alors la condition nécessaire et suffisante pour que E admette une forme de Kähler analytique réelle est que* B *et* F *admettent des formes de Kähler analytiques réelles.*

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les espaces homogènes compacts de caractéristique positive.* Note de M. **Robert Hermann**, présentée par M. Joseph Pérès.

Conditions pour qu'un sous-groupe connexe maximal de même rang qu'un groupe simple soit un sous-groupe symétrique. Conditions suffisantes pour qu'un espace soit un espace homogène symétrique pour tout groupe qui y opère. Le quotient d'un groupe compact simple par un sous-groupe simplement connexe maximal de même rang non symétrique admet une structure presque complexe homogène.

1. Tous les groupes de Lie considérés sont supposés compacts et connexes et tous les espaces sont supposés des variétés différentiables de classe C^∞, compactes, connexes, orientables et de caractéristique d'Euler-Poincaré positive. La classification de la structure des sous-groupes de même rang, maximaux ou symétriques, des groupes simples a été faite ([1]), ([2]). Remarquons d'abord que pour tout sous-groupe maximal de même rang qu'un groupe classique il y a un sous-groupe symétrique de même structure et de plus qu'un sous-groupe symétrique est maximal. On peut poser comme problème de trouver des conditions suffisantes pour qu'un sous-groupe maximal d'un groupe simple soit symétrique. Le lemme suivant est dû à A. Borel :

Lemme 1. — *Soit* G *un groupe semi-simple et soit* L *un sous-groupe tel qu'il existe un élément* $x \in$ *centre* L *avec* $x^2 \in$ *centre* G *et* $x \notin$ *centre* G. *Alors,* L *est contenu dans un sous-groupe symétrique de* G.

La première partie du théorème suivant est une conséquence directe du lemme 1. On peut en déduire pour le cas compact les résultats de Lichnerowicz sur les espaces homogènes complexes de groupe d'isotropie linéaire irréductible ([3]). La deuxième partie se démontre en utilisant la classification des centres des groupes simples simplement connexes trouvée par É. Cartan ([4]). Il y a des conditions numériques moins fortes que « $\pi_2(G/L) = 0$ » pour lesquelles le théorème 1 est encore valable, mais celle-ci est suffisante pour beaucoup des applications.

Théorème 1. — *Soit* G *un groupe simple et soit* L *un sous-groupe maximal de même rang. Si le centre de* L *est non discret,* L *est un sous-groupe symétrique. Si* $\pi_2(G/L) = 0$ *et si* L *est de la même structure qu'un sous-groupe symétrique de* G, *alors* L *est lui-même un sous-groupe symétrique. En particulier, si* G *est un groupe classique,* L *est symétrique.*

2. En rapport avec le théorème 1, il y a intérêt à déterminer les espaces V

(1) Borel et de Siebenthal, *Comm. Math. Helv.*, 23, p. 200-221.
(2) E. Cartan, *Œuvres*, Partie 1, Vol. 2, p. 651-658,
(3) A. Lichnerowicz, *Archiv der Mathematik*, 5, 1954, p. 651-658.
(4) *Œuvres*, Partie 1, Vol. 2, p. 811.

tels que, si G est un groupe quelconque transitif et effectif sur V avec le sous-groupe d'isotropie L, alors L est maximal dans G. Disons qu'un tel espace est un *M-espace*. Les possibilités de la structure de G sont fortement limitées; G est simple et on peut faire la classification facilement à partir de la liste de ([1]) et de la formule de Hirsch. La propriété que V soit un M-espace est, *grosso modo*, une propriété topologique; on revient toujours à montrer qu'il n'existe pas de fibration de V d'un certain caractère.

Lemme 2. — *Soit* $V \to B$ *un espace fibré de fibre* F *et soit* Γ *un corps de coefficients tel que* $H^1(B, \Gamma) = 0$. *Soit* p, j *et* k *des entiers tels que* $H^i(F, \Gamma) = 0$ *pour* $0 < i \leqq p$ *et* $0 < j \leqq p$ *et soit* C *une opération cohomologique non nulle* : $H^j(V, \Gamma) \to H^k(V, \Gamma)$. *Alors, dim* $B \geqq k$.

Théorème 2. — *L'une des hypothèses suivantes implique que* V *est un* M-*espace :*

1° $H^*(V, R)$ *est engendré par un élément de* $H^p(V, R)$, $p \geqq 4$.

2° $H^i(V, R) = 0$ *pour* $i \leqq 4$ *et* V *est irréductible au sens qu'il n'est jamais le produit des variétés de dimension plus basse* [*avec l'exception* $F_4/Spin(8)$].

3° $\mathrm{Dim}\, V = 4n$ *et* $H^*(V, R)$ *est engendré par un élément de* $H^2(V, R)$.

En particulier, S_{2n}, $P_{2n}(C)$, $P_n(K)$ et $F_4/\mathrm{Spin}(9)$ (la sphère de dimension topologique $2n$, l'espace projectif complexe de dimension $4n$, l'espace projectif quaternionien de dimension $4n$ et le plan de Cayley de dimension 16) sont des M-espaces. Il apparaît que beaucoup des autres espaces homogènes irréductibles symétriques sont des M-espaces, mais une règle générale n'est pas évidente. Citons de plus le théorème suivant qui se déduit du lemme 2 de même manière et qui donne une généralisation légère des théorèmes de Borel-Lichnerowicz sur les variétés kähleriennes compactes :

Théorème 3. — *Soit* V *une variété compacte de dimension* $2n$ *de groupe fondamental fini satisfaisant la condition suivante : il y a un élément* $w \in H^2(V, R)$ *tel que* $w^n \neq 0$. *Si* G *est transitif et effectif sur* V *avec le groupe d'isotropie* L, *alors* L *est le centralisateur dans* G *du centre de* L.

3. Du théorème 1, si V est un M-espace et si de plus $\pi_2(V) = 0$, alors à sept exceptions près, V est un espace homogène symétrique par rapport à tous les groupes qui y opère. On en déduit une généralisation dans le cadre des espaces homogènes des théorèmes sur l'existence de structures presque complexes sur les sphères :

Théorème 4. — *Un* M-*espace tel que* $\pi_2(V) = 0$ *n'admet pas de structure presque complexe homogène, à sept exceptions près. Si un* M-*espace avec* $H^2(V, R) \neq 0$ *admet une structure presque complexe homogène, il y a une métrique kählerienne associée.*

Lemme 3. — *Soit* G *semi-simple,* L *un sous-groupe maximal de* G *tel que : Il existe un élément* $x \in$ *centre* L *avec* $x \notin$ *centre* G *et* $x^3 \in$ *centre* G. *Alors,* G/L *admet une structure presque complexe invariante.*

Théorème 5. — *Les espaces* G/L, *quotient d'un groupe simple simplement*

connexe par un sous-groupe maximal simplement connexe non-symétrique, admettent une structure presque complexe invariante.

On peut démontrer de plus que $P_{2n}(C)$ n'admet qu'une structure presque complexe homogène en utilisant des résultats de Kodaira sur les métriques kähleriennes possibles sur ces espaces. Hirzebruch a déterminé ([5]) les classes caractéristiques de $P_n(K)$ et F_4/Spin (9) et ainsi démontré qu'ils n'admettent pas de structure presque complexe, au moins si $n \neq 2, 3$. La question de savoir si les autres M-espaces admettent une structure presque complexe se pose. Le théorème suivant se déduit des résultats de Hirzebruch.

THÉORÈME 6. — F_4/*Spin* (8) *n'admet pas de structure presque complexe.*

Un espace V qui n'admet pas de champ de k-plans, $0 < k < \dim V$, est évidemment un M-espace. L'inverse est, en quelques cas, vrai; par exemple, N. Steenrod ([6]) a montré que S_{2n} n'admet pas de champ de plans.

THÉORÈME 6. — F_4/*Spin* (9) *et* P_{2n} (K) *n'admettent pas de champ de k plans.*

On utilise la détermination des classes de Stiefel-Whitney faites par Hirzebruch, le théorème de dualité, et les formules de Wu-Wen-Tsun pour les carrés de Steenrod de ces classes.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Machine analogique pour le calcul de l'indice complexe d'un corps à partir de son pouvoir réflecteur.* Note de M. **MICHEL HÉNON**, présentée par M. André Danjon.

Un circuit électrique simple, composé de résistances, permet de calculer rapidement le déphasage subi par la lumière réfléchie sur un corps, quand on connaît le pouvoir réflecteur pour toutes les longueurs d'onde. On peut ensuite calculer l'indice complexe du corps à partir de ces deux quantités.

On sait qu'un corps d'indice complexe $n - ik$ réfléchit une onde lumineuse monochromatique de façon telle que le rapport complexe de l'amplitude réfléchie à l'amplitude incidente vaut

$$re^{i\varphi} = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1}.$$

Il suffit de connaître r et φ pour en déduire $n - ik$. Or l'expérience permet seulement d'obtenir r, qui est la racine carrée du pouvoir réflecteur R. Cependant r et φ ne sont pas indépendants. En effet $re^{i\varphi}$ est une fonction complexe analytique de la fréquence ν; il en est de même de son logarithme népérien $\operatorname{Log} r + i\varphi$. La théorie des fonctions complexes permet alors, quand on connaît $\operatorname{Log} r$ pour toutes les valeurs de la fréquence ν, de calculer φ pour toutes les

([5]) *Colloque Henri Poincaré*, Paris, 1594.

([6]) *Topology of Fibre Bundles*, Princeton 1951.

valeurs de ν, grâce à la relation

$$\varphi(\nu_c) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{d(\operatorname{Log} r)}{d\nu} \operatorname{Log}\left|\frac{\nu+\nu_c}{\nu-\nu_c}\right| d\nu,$$

que nous écrirons

$$\varphi(\nu_c) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\nu_m} z(\nu) \operatorname{Log}\left|\frac{\nu+\nu_c}{\nu-\nu_c}\right| d\nu$$

tenant compte de ce que r est pratiquement constant au-delà d'une certaine fréquence ν_m.

En vue de rendre cette relation calculable par un circuit électrique, on effectue le changement de variable : $\nu = hx$, $\nu_c = hx_c$ et l'on remplace l'intégrale par une somme de rectangles; on aboutit ainsi à

$$(1) \qquad \varphi(x_c) = h\sum_{x=1}^{x=n} z(x)\, A(x, x_c).$$

Dans cette relation x et x_c ne prennent que des valeurs entières; les coefficients A sont donnés par

$$A(x, x_c) = \frac{1}{\pi}\int_{x-\frac{1}{2}}^{x+\frac{1}{2}} \operatorname{Log}\left|\frac{x+x_c}{x-x_c}\right| dx.$$

Le problème est donc ramené au calcul des combinaisons linéaires (I), ce qui peut être fait très simplement de la manière suivante : on porte n points $P_1, \ldots, P_n$ à des potentiels $V_1, \ldots, V_n$ proportionnels à $z(1), \ldots, z(n)$; m autres points $Q_1, \ldots, Q_m$ sont reliés aux points P_i par des résistances, P_i étant relié à Q_j par une résistance R_{ij} proportionnelle à $1/A(i, j)$. Dans ces conditions, si l'on relie le point Q_j au potentiel 0, le courant I_j qui va du point Q_j au potentiel 0 est égal à la somme des courants qui arrivent en Q_j des différents points P_i, soit

$$\sum_{i=n}^{i=n} \frac{V_i}{R_{ij}}.$$

D'après les hypothèses faites, ce courant est proportionnel au second membre de (1) pour $x_c = j$, c'est-à-dire à $\varphi(j)$. Il suffit donc de mesurer les courants I_j pour obtenir la fonction φ par points.

Il faut remarquer que les résistances R_{ij}, comme les coefficients $A(i, j)$, sont des constantes. Seul les potentiels V_i varient d'un calcul à un autre. Le circuit formé par les résistances peut donc être monté une fois pour toutes. D'autre part, la faible précision qu'on peut attendre dans les données expérimentales, c'est-à-dire dans la fonction z, justifie à la fois le procédé employé pour remplacer l'intégrale par une somme finie et l'emploi dans la machine de résistances de type courant, d'une précision de 1/100[e] environ.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *L'existence d'une norme est incompatible avec la convergence en probabilité.* Note de M. **Daniel Dugué**, présentée par M. Émile Borel.

M. Fréchet a établi que la convergence presque certaine n'était pas compatible avec l'existence d'une distance, et que par contre la convergence en probabilité était compatible avec l'existence d'une distance.

Nous allons établir que la convergence en probabilité ne permet pas de définir une norme. En effet si la convergence en probabilité était compatible avec l'existence d'une norme il en résulterait que si une suite de variables aléatoires était convergente vers zéro en probabilité, elle serait aussi convergente vers zéro en probabilité au sens de Cesaro. En effet l'application des propriétés de la norme (et en particulier $\|\alpha X\| = \alpha \|X\|$) entraîne que

$$\left\|\frac{X_1+\ldots+X_n}{n}\right\| < \frac{\|X_1\|+\ldots+\|X_n\|}{n}$$

qui tend vers zéro si $\|X_n\|$ tend vers zéro, donc si X_n converge en probabilité vers zéro, dans l'hypothèse où l'on a défini une norme compatible avec ce mode de convergence.

Or on peut construire une suite de variables $X_1, \ldots, X_n, \ldots$ tendant vers zéro en probabilité et ne tendant pas vers zéro au sens de Cesaro en probabilité. Prenons $X_1, \ldots, X_n, \ldots$ indépendants et positifs avec

$$F_{X_n}(x) = 1 - \frac{1}{x+n} \quad \text{pour} \quad x > 0 \qquad \text{et} \qquad F_{X_n}(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x < 0,$$

X_n converge en probabilité vers zéro.

$(X_1+\ldots+X_n)/n$ ne converge pas en probabilité vers zéro. En effet, tous les X_n étant positifs, en appelant M_n la plus grande valeur des $X_1, \ldots, X_n$, si $(X_1+\ldots+X_n)/n$ tendait vers zéro en probabilité, cela entraînerait que M_n/n tendrait en probabilité vers zéro. Ce n'est pas le cas ici. La loi de probabilité totale de M_n est : $(1-1/(x+1)), \ldots, (1-1/(x+n))$ et la probabilité pour que M_n/n soit inférieure à ε est $(1-1/(n\varepsilon+1)), \ldots, (1-1/(n\varepsilon+n)) < (1-1/(n\varepsilon+n))^n$. Donc $\Pr(M_n/n < \varepsilon)$ ne tend pas vers 1 quand n augmente indéfiniment. Il en résulte que la convergence en probabilité n'est pas compatible avec l'existence d'une norme.

La particularité signalée ci-dessus peut s'étendre à la convergence presque complète au sens de Robbins [1]. Une suite peut converger presque complètement vers zéro sans converger presque complètement au sens de Cesaro vers zéro. Je compte revenir sur ces questions dans un article qui sera publié ultérieurement.

---

[1] *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1947, p. 25-31.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une classe de fonctions aléatoires gaussiennes.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. René Garnier.

Ces fonctions aléatoires gaussiennes (f. al. g.), définies par des intégrales stochastiques formées avec ce qu'on peut appeler un noyau de Goursat, ont des propriétés simples non encore signalées. Si on admet que des applications concrètes sont un test de l'intérêt d'une théorie générale, celle exposée ici est justifiée par ses applications à l'étude du mouvement brownien à n paramètres (1).

1. Si $F^2(t, u)$, est pour chaque t constant, la dérivée au sens de L. Schwartz d'une fonction non décroissante,

$$\Phi(t) = \int_0^t F(t, u)\, \xi_u \sqrt{du} = \int_0^t F(t, u)\, dX(u) \qquad (t > 0), \tag{1}$$

où $X(u)$ est la fonction de Wiener, est la f. al. g., définie pour $t > 0$, mesurable, la plus générale. Nous supposerons que F est une vraie fonction, et de plus de la forme

$$F(t, u) = \sum_0^p f_h(t)\, \varphi_h(u). \tag{2}$$

Alors la covariance de $\Phi(t)$, pour $t' > t$, est

$$\Gamma(t, t') = \int_0^t F(t, u) \sum_0^p f_h(t')\, \varphi_h(u)\, du = \sum_0^p f_h(t')\, g_h(t). \tag{3}$$

On en déduit :

Lemme. — *Si les $f_h(t)$ sont solutions de l'équation différentielle*

$$\mathcal{E}_t[f(t)] \equiv f^{(p+1)}(t) - A_0(t) f^{(p)}(t) - \ldots - A_p(t) f(t) = 0, \tag{4}$$

on a aussi

$$\mathcal{E}_{t'}[\Gamma(t, t')] = 0. \tag{5}$$

La réciproque n'est vraie que pour les représentations canoniques (*voir* n° 3).

2. Nous introduirons les conditions suivantes :

a. Les $f_h(t)$, donc $F(t, u)$ pour chaque u fixe, vérifient l'équation (4).

a'. Quel que soit $t_0 > 0$, aucune équation de la même forme et d'ordre $\leq p$ n'est vérifiée par $F(t, u)$, identiquement en $u (u < t_0)$, pour $t = t_0$.

b. $$s_k(t) \equiv \sum_0^p f_h^{(k)}(t)\, \varphi_h(t) = 0 \qquad (k = 0, 1, \ldots, p-1).$$

Théorème 1. — *Si les $f_h(t)$ sont p fois dérivables, la condition b est nécessaire*

(1) *Voir* Notes antérieures, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1181 et 1584; **240**, 1955, p. 1043.

et suffisante pour que $\Phi(t)$ soit presque sûrement p fois dérivable. De plus $s_p(t)$ n'est pas nul, et $\Phi^{(p)}(t)$ n'est plus dérivable, sauf peut-être pour des valeurs particulières de t.

Plus généralement si $F(t, u)$ s'annule avec $t-u$ comme $\psi(t)(t-u)^{\alpha}(\alpha>0)$, les discontinuités des dérivées de $\Gamma(t, t_1)$ quand t_1-t change de signe sont dues à l'addition brusque d'un terme $\sim c^2\psi^2(t)(t_1-t)^{2\alpha+1}[c^2=1/(2\alpha+1)]$, et la singularité de $\Phi(t)$ est due à l'existence, dans $\delta\Phi(t)$, d'un terme $c\psi(t)\xi\, dt^{\alpha}\sqrt{dt}$. Cette remarque précise, pour les f. al. g., un théorème de M. Loève [2].

3. *Le prolongement de* $\Phi(t)$. — On se donne dans $(0, t)$, soit $X(u)$ (problème 1), soit $\Phi(u)$ (problème 2), et l'on demande de mettre $\Phi(t')(t'>t)$ sous la *forme canonique* $m+\sigma\xi$, $m=m(t'\mid t)$ et σ étant la valeur probable et l'écart type conditionnels de $\Phi(t')$. Le problème 1 est résolu par

$$(6)\qquad \Phi(t')=\int_0^t F(t', u)\xi_u\sqrt{du}+\int_t^{t'} F(t', u)\xi_u\sqrt{du}$$

et le premier terme ne dépend que des intégrales

$$(7)\qquad J_h(t)=\int_0^t \varphi_h(u)\xi_u\sqrt{du}.$$

THÉORÈME 2. — *Si a, a' et b sont vérifiés : 1° la donnée des J_h et celle de $\Phi(t)$ et ses p dérivées, sont exactement équivalentes. Des informations supplémentaires relatives à l'intervalle* $(0, t)$ (problèmes 1 et 2) *sont sans influence sur* $\Phi(t')$; *2° $m(t'\mid t)$ est le premier terme de la somme* (6) *et vérifie l'équation*

$$(8)\qquad \mathcal{E}_{t'}[m(t'\mid t)]=0$$

Pour $t'=t$, m et ses p premières dérivées par rapport à t' se réduisent à $\Phi(t)$ et ses dérivées. La dérivée suivante, $m^{(p+1)}(t)$, déduite de (8), est donc une fonction linéaire de $\Phi(t)$ et ses dérivées, et l'équation

$$(9)\qquad \delta\Phi(t)=\sum_1^p \Phi^{(k)}(t)\frac{dt^k}{k!}+m^{(p+1)}(t)\frac{dt^{p+1}}{(p+1)!}+\frac{s_p(t)}{p!\sqrt{2p+1}}\xi_t dt^{p+\frac{1}{2}},$$

où ξ_t est une v. al. g. réduite, est une équation différentielle stochastique, d'ordre $p+1$, en $\Phi(t)$. De cette équation, ou du théorème 2, 1°, on déduit que $\Phi(t)$ et ses p dérivées constituent un système markovien; $\Phi(t)$ est alors une *fonction aléatoire markovienne d'ordre* $p+1$. Cette remarque permet de résoudre aussi les problèmes de prolongement vers la gauche.

Nous dirons que (1) donne une *représentation canonique* de la f. al. g. $\Phi(t)$ si le problème 2 est résolu par (6). Une même fonction $\Phi(t)$ peut avoir plusieurs représentations de la forme (1); mais la représentation canonique est unique, et vérifie toujours la condition (8), qui ne la caractérise que si b est vérifié.

---

(2) Note de M. Loève dans P. LÉVY, *Processus stochastiques et mouvement brownien*, p. 322.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Ondes liquides de gravité abordant une plage inclinée sur l'horizon.* Note (*) de M. **Georges Brillouët**, présentée par M. Henri Villat.

Solution la plus générale du problème (cas bidimensionnel), pour un angle : $\alpha = p\pi/2q$ [p, q entiers; p impair; $(p, q) = 1$; $1 < p < 2q$]. Extension des résultats obtenus dans deux Notes précédentes [1], [2]. Recherche des potentiels complexes les plus généraux infinis à l'origine et bornés à l'infini dans le domaine liquide; multiplicité de ces potentiels en fonction de leur ordre d'infinitude à l'origine.

1. Si le domaine liquide $\mathcal{D}$ est limité par Ox (surface libre) et Ot (« fond »), le potentiel complexe $f(z)$ est solution du problème suivant :

(I) *Trouver une fonction $f(z)$ analytique dans $\mathcal{D}$, régulière sauf peut-être en* O, *telle que*

$$\mathcal{I}\left(\frac{df}{dz} + if\right) = 0 \quad \text{sur } Ox; \tag{1}$$

$$\mathcal{I}\left(e^{-i\frac{p\pi}{2q}}\frac{df}{dz}\right) = 0 \quad \text{sur } Ot. \tag{2}$$

La méthode de Lewy [3] montre que $f(z)$ est solution de l'équation différentielle.

$$\prod_{j=1}^{q}\left(\frac{d}{dz} - \rho_j\right)f(z) = \mathrm{E}(z) \qquad \left(\rho_j = ie^{ij\frac{pk}{q}}\right) \tag{3}$$

E(z) ayant pour expression générale

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{B}_n}{z^{(2n-1)\frac{q}{p}}} \qquad (\mathrm{B}_n \text{ réels}).$$

2. Le calcul montre que la solution $f(z)$ la plus générale du problème (I) est une combinaison linéaire, finie ou infinie, à coefficients réels, des solutions dites « fondamentales » :

$$f_0(z) = \sum_{j=1}^{q} a_j e^{\rho_j z}, \tag{4}$$

$$f_{\lambda}(z) = \sum_{j=1}^{q} a_j e^{\rho_j z}\mathrm{L}_{j\lambda}(z), \tag{5}$$

(*) Séance du 14 mars 1955.

[1] *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 860.

[2] *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1189.

[3] *Bull. Amer. Math. Soc.*, **52**, n° 9, 1946, p. 737-775.

avec

$$a_j = \text{Résidu}\,\sqrt{q}\,\frac{\zeta^{q-1}}{(\zeta-\rho_1)\ldots(\zeta-\rho_q)};\qquad \lambda=(2n+1)\frac{q}{p}=2n'\frac{q}{p}+q\quad\left(n=n'+\frac{p-1}{2}=n'+P\right).$$

Si $p\equiv 1 \pmod 4$, $L_{j,\lambda}=(1/2)\int_{\Gamma_j}(e^t/t^\lambda)\,dt$, Γ_j étant un chemin à deux branches Γ_j^1, Γ_j^2 [*cf.* (²) pour $p=1$], partant de $-\infty$ (avec $\arg t=\pi$ sur Γ_j^1, $-\pi$ sur Γ_j^2) pour aboutir à $-\rho_j z$, où

$$\arg t=-p\frac{\pi}{2}+jp\frac{\pi}{q}+\arg z,\qquad -\frac{p\pi}{2q}\leqq \arg z\leqq 0.$$

Si $p\equiv 3 \pmod 4$, $L_{j,\lambda}=\int_{\Gamma_j}(e^{-t}/t^\lambda)\,dt$, Γ_j ayant ici une seule branche qui part de $+\infty$ ($\arg t=0$) pour aboutir à $\rho_j z$ [où $\arg t=-p(\pi/2)+jp(\pi/q)+\arg z$].

3. A l'infini dans $\mathcal{D}$, aucune des solutions (4), (5) n'est bornée.

A l'origine, $f_0(z)$ est finie, de même que $f_{1,\lambda}(z)$ pour $\lambda<0$ et $0<\lambda<q$; $f_{1,q}(z)$ est logarithmiquement infinie, $f_{1,\lambda}(z)$ pour $\lambda>q$ est infinie comme : $1/z^{\lambda-q}$.

Contrairement au cas $p=1$, ces solutions, prises individuellement, ne sont pas des potentiels complexes physiquement acceptables pour le problème des ondes liquides.

4. Nous chercherons donc des combinaisons linéaires à coefficients réels de (4), (5) qui soient (condition $\mathcal{B}$) « bornées à l'infini dans $\mathcal{D}$, non nulles à l'infini sur la surface libre ».

Cette condition exclut *a priori* des combinaisons les $f_{1,\lambda}(z)$ avec $\lambda<0$.

a. En combinant (4) avec (5), où $\lambda=q-2k(q/p)$ $(k=1, 2, \ldots, h)$, on démontre qu'il existe une solution *unique* (⁴) de (I), soit $F_0(z)$, bornée à l'origine, vérifiant $\mathcal{B}$.

b. En combinant (4) avec (5) où $\lambda=q-2k(q/p)$ $(k=1, 2, \ldots, p)$ et $\lambda=q$, on démontre qu'il existe une solution unique (⁴) de (I), soit $F_1(z)$, logarithmiquement infinie à l'origine, vérifiant $\mathcal{B}$, en quadrature avec F_0 à l'infini sur la surface libre.

c. En combinant (4) avec (5), où $\lambda=q-2k(q/p)$ $(k=1, 2, \ldots, p)$, $\lambda=q$ et $\lambda=q+2\rho(q/p)$ $(\rho=1, 2, \ldots, n')$, on démontre qu'il existe un ensemble de solutions de (I), soit $F_{1,n'}(z)$, dépendant linéairement de n' constantes réelles arbitraires, infinies en O comme $1/z^{2n'q/p}$, tendant vers zéro à l'infini dans $\mathcal{D}$, *surface libre comprise* (⁵).

Si l'on combine F_0 (resp. F_1) avec $F_{1,n'}$, on obtient $\infty^{n'}$ (⁴) solutions de (I), qui sont *toutes* les solutions de (I) : infinies en O comme $1/z^{2n'(q/p)}$, tendant vers zéro

(⁴) A une constante réelle multiplicative près.

(⁵) L'expression explicite de ces solutions $F_{1,n'}(z)$ a été obtenue pour toutes les valeurs de n', mais ne peut figurer dans le cadre de cette Note.

à l'infini dans $\mathcal{D}$ et sur Ot, en phase (resp. en quadrature) avec F_0 à l'infini sur Ox.

5. Si l'on se donne arbitrairement une amplitude et une phase à l'infini sur Ox, on peut former une onde progressive se dirigeant vers le rivage.

Cette onde progressive est *unique* si l'on admet une singularité logarithmique sur le rivage ([6]).

Cette onde *n'est plus unique* si on la suppose, sur le rivage, infinie comme $1/z^{2n'(q/p)}$ (n' entier ≥ 1).

AÉROTECHNIQUE. — *Méthode nouvelle et rapide pour obtenir l'échelle de la turbulence avec l'anémomètre à deux fils chauds.* Note de M. **Gottfried Dätwyler**, présentée par M. Maurice Roy.

L'échelle L de la turbulence est définie par l'intégrale

$$L = \int_0^{\infty} R(y)\, dy,$$

où

$$R(y) = \frac{\overline{u_1 u_2}}{\sqrt{\overline{u_1^2}}\sqrt{\overline{u_2^2}}} = \frac{\overline{u_1 u_2}}{\overline{u^2}} = \text{corrélation dans l'espace};$$

u_1, u_2, fluctuations turbulentes aux points 1 et 2 qui sont à distance y l'un de l'autre;

$\overline{u_1^2} = \overline{u_2^2} = \overline{u^2}$, turbulence uniforme.

Le procédé qui consiste à déterminer, par une des méthodes connues ([1]), la loi complète $R(y)$, puis à en déduire L par intégration, est long et laborieux.

La méthode suivante permet d'obtenir rapidement une longueur caractéristique, qui est du même ordre de grandeur que L.

On fait, à cet effet, varier la distance y entre deux fils chauds parallèles et identiques, et opposés électriquement, jusqu'à une valeur y^* pour laquelle la mesure de $\overline{(u_1 - u_2)^2}$ obtenue soit égale à celle de la turbulence $\overline{u^2}$, obtenue avec l'un ou l'autre seulement des deux fils chauds.

On a ainsi, pour $y = y^*$,

$$\overline{u^2} = \overline{(u_1 - u_2)^2} = 2\overline{u^2} - 2\overline{u_1 u_2},$$

ou, avec $\overline{u_1 u_2} = \overline{u^2} R(y^*)$,

$$\overline{u^2} = 2\overline{u^2} - 2\overline{u^2} R(y^*), \qquad \text{d'où} \qquad R(y^*) = \frac{1}{2}.$$

([6]) Ceci généralise un résultat de Stoker (*Quart. Appl. Math.*, 5, n° 1, 1947, p. 1-54) obtenu pour $\alpha = \pi/2q$.

([1]) *Voir* par exemple *Nat. Adv. Com. of Aeron.* (U. S. A.), Report n° 581.

La longueur y^* est donc la distance pour laquelle $R(y)$ prend sa valeur moyenne.

Pour avoir une idée de la relation entre y^* et L, faisons par exemple

$$R(y) = e^{-\alpha y}, \quad \alpha = \frac{1}{L} \quad \text{ou} \quad R(y) = e^{-\alpha^2 y^2}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2L}}.$$

On obtient alors les deux relations, assez peu différentes :

$$y^* = 0{,}693\,L \quad \text{ou} \quad y^* = 0{,}94\,L.$$

RELATIVITÉ. — *Sur la symétrie sphérique d'un tenseur de rang 2.* Note de M. **Guy Berthé**, présentée par M. Joseph Pérès.

On donne une définition d'un tenseur $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$ à symétrie sphérique ne faisant intervenir que ce tenseur et la variété sur laquelle il est défini. On trouve ainsi une généralisation de la solution de Papapetrou, proche de celle de P. C. Vaidya mais distincte en général.

1. Étant donné un tenseur $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$ de rang 2 dans une variété différentiable X_4, nous nous proposons de définir intrinsèquement une répartition à symétrie sphérique de $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$.

Pour définir une telle répartition il est naturel d'astreindre $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$ à être invariant par un groupe $\mathcal{G}_4$ de transformations de X_4. Si $\overset{\rightarrow}{\xi}$ est le vecteur d'une transformation quelconque de $\mathcal{G}_4$ $(x'^\alpha = x^\alpha + \xi^\alpha\,dt)$ cette condition se traduira par $\underset{\xi}{\mathcal{L}}\overset{\rightarrow}{\vec{g}} = 0$, d'où l'on tire les deux systèmes indépendants : $\underset{\xi}{\mathcal{L}} g_{\underline{ij}} = \underset{\xi}{\mathcal{L}} g_{\underset{\vee}{ij}} = 0$.

Soit V_4 la variété X_4 dotée de la métrique $ds^2 = g_{\underline{ij}}\,dx^i\,dx^j$ (x^α est un système de coordonnées locales de X_4); V_4 en tant qu'espace riemannien est lié intrinsèquement à X_4 et à $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$.

Pour compléter la définition de la symétrie sphérique pour $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$ nous supposerons qu'elle doit entraîner la même propriété pour V_4 (ou pour $g_{\underline{ij}}$).

On sait alors qu'il existe un système de coordonnées (r, θ, φ, t) de X_4 tel que

$$(V_4) \qquad ds^2 = \alpha(r)\,dr^2 + \beta(r)\,(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2) + \gamma(r)\,dt^2.$$

Nous montrerons dans une prochaine publication que cette propriété peut être rattachée intrinsèquement à V_4; la symétrie sphérique de $\overset{\rightarrow}{\vec{g}}$ sur X_4 est alors elle aussi une propriété intrinsèque.

Le système $\underset{\xi}{\mathcal{L}} g_{\underline{ij}} = 0$ c'est-à-dire $\xi_{(i;j)} = 0$ montre que $\mathcal{G}_4$ induit sur V_4 un

groupe de déplacements à 4 paramètres. V_4 étant statique on pourra ne considérer que les déplacements à temps constant ($\xi_t = \xi^t = 0$).

2. Parmi les 10 équations de Killing $\xi_{(i|j)} = 0$ on trouve (avec $\xi_t = 0$) : $\xi_r \gamma'(r) = 0$, mais on vérifie que l'hypothèse $\gamma'(r) = 0$ $\xi_r \neq 0$ rend le système incompatible, il faudra donc prendre $\xi^r = \xi_r = 0$, ce qui exprime que les surfaces $r = c^{te}$ sont des trajectoires de $\mathcal{G}_4$. $\xi_{(i|j)} = 0$ se réduit alors à

$$\xi_r = 0, \qquad \xi_0 = \frac{1}{\beta(r)} \xi_0^\star(\theta, \varphi) \qquad \xi_\varphi = \frac{1}{\beta(r)} \xi_\varphi^\star(\theta, \varphi), \qquad \xi_t = 0;$$

où $\xi_0^\star$ et $\xi_\varphi^\star$ sont les solutions de

$$\partial_0 \xi_0^\star = 0, \qquad \partial_\varphi \xi_\varphi^\star = \sin\theta \cos\theta \xi_0^\star, \qquad \partial_0 \xi_\varphi^\star + \partial_\varphi \xi_0^\star + \operatorname{cotg}\theta \xi_\varphi^\star = 0$$

qui est le système de Killing donnant les déplacements sur une sphère en coordonnées polaires (θ, φ).

D'après sa définition $\mathcal{G}_4$ opérant dans X_4, aura comme vecteur ξ^α le vecteur dont les composantes contrevariantes dans le système (r, θ, φ, t) seront

$$\xi^r = 0, \qquad \xi^0 = \frac{A}{\beta^2(r)} \cos(\varphi - \varphi_0), \qquad \xi^\varphi = \frac{A}{\beta^2(r)} [\sin(\varphi - \varphi_0) \cos\theta + B], \qquad \xi^t = 0,$$

les composantes $\underline{g}_{ij}$ étant

$$g_{11} = \alpha(r), \qquad g_{22} = \beta(r), \qquad g_{33} = \beta(r) \sin^2\theta, \qquad g_{44} = \gamma(r), \qquad \underline{g}_{ik} = 0 \quad \text{si} \quad i \neq k,$$

les $\underset{\vee}{g}_{ik}$ se calculant au moyen du système

$$\underset{\vee}{g}_{i\alpha} \xi^\alpha{}_{,j} + \underset{\vee}{g}_{\alpha j} \xi^\alpha{}_{,i} + \underset{\vee}{g}_{ij,\alpha} \xi^\alpha = 0.$$

P. C. Vaidya a fait ce calcul ([1]) en remplaçant ξ^α par $\xi^{\star\alpha}$ [donc en supprimant le facteur $1/\beta^2(r)$]. Si $\beta = \text{const.}$ on retrouve donc exactement sa solution.

Il est facile de vérifier que l'on retrouve aussi comme cas particulier [même si $\beta'(r) \neq 0$] la solution de Papapetrou [$\underset{\vee}{g}_{14} = w(r)$, $\underset{\vee}{g}_{23} = v(r) \sin\theta$].

Cependant, les $\underline{g}_{ij}$ et les $\underset{\vee}{g}_{ij}$ ne seront plus indépendants, en général, dans le système (r, θ, φ, t) puisque $\beta(r)$ intervient dans l'équation donnant les $\underset{\vee}{g}_{ij}$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Applications d'une méthode de calcul approché du terme du second ordre en théorie des perturbations.* Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour illustrer notre procédé défini précédemment ([1]), nous donnons ci-dessous quelques exemples relatifs à l'atome à deux électrons.

([1]) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 695.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1058.

1. *État* $1s^2$. — On fait intervenir comme potentiel perturbateur l'interaction e^2/r_{12} des électrons. Les seuls états qui interagissent avec $1s^2$ sont ceux du type $n_1 l, n_2 l\,{}^1S$.

$$E^{II} = \sum_{l;\, n_1;\, n_2 \geq n_1} \frac{|V(n_1 l, n_2 l\,{}^1S)|^2}{E^0 - E^0_{n_1, n_2}} \qquad (n_1 = n_2 = 1 \text{ exclu}).$$

Tous les termes de la somme sont négatifs. Nous nous bornerons à calculer cinq de ces termes, correspondant aux états :

$$2\,{}^1S,\ 3\,{}^1S\ \ldots,\ 6\,{}^1S \qquad (n\,{}^1S \text{ pour } 1sns\,{}^1S).$$

Ainsi, on pourra comparer les deux équations, correspondant respectivement à zéro et à cinq termes calculés :

$$E^{II} = -\frac{\alpha}{E^0_{1,2} - E^0}\left(\overline{V^2} - \overline{V}^2\right).$$

$$E^{II} = -\sum_{n=2}^{6} \frac{|V(n\,{}^1S)|^2}{E^0_{1,n} - E^0} - \frac{\alpha}{E^0_{1,7} - E^0}\left[\overline{V^2} - \overline{V}^2 - \sum_{n=2}^{6} |V(n\,{}^1S)|^2\right].$$

Données numériques (toutes les valeurs d'énergie exprimées en unités e^2/a) :

$$\overline{V^2} = 0{,}6667\,Z^2; \qquad \overline{V}^2 = 0{,}3906\,Z^2; \qquad \sum_{n=2}^{6} |V(n\,{}^1S)^2| = 0{,}0225\,Z^2;$$

$$\frac{1}{E^0_{1,2} - E^0} = 2{,}667\,Z^{-2}; \qquad \sum_{n=2}^{6} \frac{|V(n\,{}^1S)|^2}{E^0_{1,n} - E^0} = 0{,}0570; \qquad \frac{1}{E^0_{1,7} - E^0} = 2{,}042\,Z^{-2}.$$

On en tire

$$\alpha = 0{,}256; \qquad \underline{E^{II} = -0{,}19}.$$

On vérifie qu'en établissant les équations qui correspondent à un, deux, trois ou quatre termes calculés, la même valeur de α redonne chaque fois la valeur ci-dessus de E^{II} à 0,005 près.

2. *État* $1s2s\,{}^1S$. —

$$E^{II} = \sum_{l;\, n_1;\, n_2 \geq n_1} \frac{|V(n_1 l, n_2 l\,{}^1S)|^2}{E^0 - E^0_{n_1, n_2}} \qquad (n_1 = 1,\ n_2 = 2 \text{ exclu}).$$

Nous calculerons l'unique terme positif de la somme ci-dessus (terme correspondant à l'état $1s^2$); ainsi que les cinq premiers termes négatifs, se rapportant aux états $3\,{}^1S$, $4\,{}^1S$, ..., $7\,{}^1S$.

Ainsi, l'on pourra comparer les deux équations, correspondant respectivement à zéro et à cinq termes négatifs calculés

$$E^{II} = \frac{|V(1s^2)|^2}{E^0 - E^0_{1,1}} - \frac{\alpha}{E^0_{1,3} - E^0}\left[\overline{V^2} - \overline{V}^2 - |V(1s^2)|^2\right].$$

$$E^{II} = \frac{|V(1s^2)|^2}{E^0 - E^0_{1,1}} - \sum_{n=3}^{7} \frac{|V(n\,{}^1S)|^2}{E^0_{1,n} - E^0} - \frac{\alpha}{E^0_{1,8} - E^0}\left[\overline{V^2} - \overline{V}^2 - |V(1s^2)|^2 - \sum_{n=3}^{7} |V(n\,{}^1S)|^2\right].$$

Données numériques

$$\overline{V^2} = 0,13689\,Z^2; \qquad \overline{V}^2 = 0,05375\,Z^2; \qquad |V(1s^2)|^2 = 0,01597\,Z^2;$$

$$\sum_{n=3}^{7} |V(n\,{}^1S)|^2 = 0,00624\,Z^2;$$

$$\frac{|V(1s^2)|^2}{E^0 - E^0_{1,1}} = 0,0426; \qquad \frac{1}{E^0_{1,2} - E^0} = 14,400\,Z^{-2}; \qquad \sum_{n=3}^{7} \frac{|V(1\,{}^1S)|^2}{E^0_{1,n} - E^0} = 0,0791;$$

$$\frac{1}{E^0_{1,8} - E^0} = 8,533\,Z^{-2}.$$

On en tire :

$$\alpha = 0,177; \quad \underline{E^{II} = -0,13.}$$

On vérifie qu'en établissant les équations qui correspondent à un, deux, trois ou quatre termes négatifs calculés, la même valeur de α redonne chaque fois la valeur ci-dessus de E^{II} à 0,002 près.

3. *État* $1s2s\,{}^3S$.

$$E^{II} = \sum_{l;\, n_1;\, n_2 \geqq n_1} \frac{|V(n_1 l,\, n_2 l\,{}^3S)|^2}{E^0 - E^0_{n_1, n_2}} \qquad (n_1 = 1,\ n_2 = 2 \text{ exclu}).$$

Tous les termes sont négatifs. Nous en calculerons les cinq premiers, correspondant aux états : 3^3S, $4^3S \ldots 7^3S$.

On comparera les deux équations :

$$E^{II} = -\frac{\alpha}{E^0_{1,2} - E^0}\left(\overline{V^2} - \overline{V}^2\right).$$

$$E^{II} = -\sum_{n=3}^{7} \frac{|V(n\,{}^3S)|^2}{E^0_{1,n} - E^0} - \frac{\alpha}{E^0_{1,8} - E^0}\left[\overline{V^2} - \overline{V}^2 - \sum_{n=3}^{7} |V(n\,{}^3S)|^2\right].$$

Données numériques :

$$\overline{V^2} = 0,04325\,Z^2; \quad \overline{V}^2 = 0,03532\,Z^2; \quad \sum_{n=3}^{7} |V(n\,{}^3S)|^2 = 0,00240\,Z^2;$$

$$\frac{1}{E^0_{1,2} - E^0} = 14,400\,Z^{-2}; \quad \sum_{n=3}^{7} \frac{|V(n\,{}^3S)|^2}{E^0_{1,n} - E^0} = 0,0308; \quad \frac{1}{E^0_{1,8} - E^0} = 8,533\,Z^{-2}.$$

On en tire :

$$\alpha = 0,460; \quad \underline{E^{II} = -0,053.}$$

On vérifie qu'en établissant les équations correspondant à un, deux, trois ou quatre termes calculés, la même valeur de α redonne chaque fois la valeur ci-dessus de E^{II} à 0,001 près.

Le tableau ci-après, relatif à l'atome d'hélium, montre l'amélioration produite dans le calcul des niveaux en y introduisant E^{II} évalué par notre méthode.

Niveau.	$E^0 + E^I$.	$E^0 + E^I + E^{II}$.	E observé.
$1s^2$	−2,75	−2,94	−2,904
$1s\,2s\,{}^1S$............	−2,036	−2,166	−2,146
$1s\,2s\,{}^3S$............	−2,124	−2,177	−2,175

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le calcul approximatif des sections efficaces de photoionisation atomique. II. Une relation entre le défaut quantique et la phase de la fonction d'onde à la limite spectrale.* Note (*) de M. **Michael John Seaton**, présentée par M. André Danjon.

On obtient la relation $\pi\mu = \delta$ où μ est le défaut quantique à la limite d'une série spectrale et δ est la différence de phase, à la limite, entre la fonction d'onde pour le spectre continu et la fonction d'onde hydrogénoïde correspondante.

Nous avons indiqué ([1]) une formule pour le calcul des sections de photoionisation atomique dans laquelle les fonctions d'onde pour les états continus kl étaient calculées en ne tenant compte que de la perturbation produite par le champ de Coulomb asymptotique. Cette approximation doit être valable quand la série nl est presque hydrogénoïde. Pour obtenir une approximation plus générale, il faut trouver une méthode pour exprimer la perturbation produite par l'ion au moyen de propriétés ioniques connues.

Une mesure du caractère non-hydrogénoïde d'un état continu kl est fournie par la différence entre la phase de la forme asymptotique de la fonction d'onde et la phase de la fonction d'onde hydrogénoïde correspondante. Quand l'énergie cinétique tend vers zéro, cette différence de phase tend vers une limite définie δ. D'autre part, une mesure de la déviation entre une série nl et la série hydrogénoïde correspondante est fournie par le défaut quantique ([2]) $(n - n^*)$ ou n^* est le nombre quantique effectif pour l'état nl. Quand $n \to \infty$, $(n - n^*)$ tend vers une limite définie μ. Dans la Note actuelle, nous démontrons que $\delta = \pi\mu$.

Soit r_0 une distance radiale de l'ordre des dimensions ioniques. Pour $r \gg r_0$ la fonction d'onde est une solution de l'équation

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \gamma\right] y = 0, \qquad (1)$$

où z est la charge résiduelle de l'ion.

a. Pour les états continus, nous posons $\gamma = k^2$ où k^2 est égal numériquement à l'énergie cinétique de l'électron (unité : 13,60 eV). Quand $k^2 \to 0$ les solu-

(*) Séance du 14 mars 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1193.

([2]) White, *Introduction to Atomic Spectra*, Mc Graw Hill, 1934, p. 89.

tions ([3]) de (1) ont la forme

$$(2)\qquad F(l,\, k^2 \to 0;\, r) = A\sqrt{r}\left[(\cos\delta)\, J_{2l+1}(\sqrt{8zr}) - (\sin\delta)\, Y_{2l+1}(\sqrt{8zr})\right],$$

où J_{2l+1} et Y_{2l+1} sont des fonctions de Bessel. La quantité A dépend de la normalisation adoptée mais δ est déterminée par la condition que F soit bornée à l'origine.

b. Pour les états quantifiés *nl* nous posons $\gamma = -z^2/n^{\star 2}$ où les valeurs de $n^\star$ sont déterminées par la condition que la fonction d'onde soit bornée à l'origine et pour $r \to \infty$. Les solutions de (1) convergentes pour $r \to \infty$ ont la forme

$$(3)\qquad P(n^\star, l;\, r) = \left[\frac{z}{n^{\star 2}\Gamma(n^\star - l)\Gamma(n^\star + l + 1)}\right]^{\frac{1}{2}} (-1)^{n^\star - l - 1} e^{-\frac{x}{2}} x^{-l}\, \Psi(-n^\star - l,\, -2l;\, x),$$

où Ψ est une fonction confluente hypergéométrique particulière ([4]) $x = 2zr/n^\star$ et la normalisation est telle que $P(n^\star, l;\, r)$ tende vers la fonction hydrogénoïde normalisée quand $n^\star$ tend vers le nombre entier *n*. En employant les propriétés ([4]) de la fonction Ψ on peut démontrer que

$$(4)\qquad \lim_{n \to \infty}\left[\frac{(n-\mu)^3}{2z^2}\right]^{\frac{1}{2}} P(n-\mu,\, l;\, r) = e^{-i\pi\mu}\left[(\cos\pi\mu)\, J_{2l+1}(\sqrt{8zr}) - (\sin\pi\mu)\, Y_{2l+1}(\sqrt{8zr})\right]$$

et la comparaison avec (2) donne la relation $\delta = \pi\mu$.

Les résultats suivants montrent l'accord entre quelques valeurs de $\pi\mu$ observées ([5]) et les valeurs de δ calculées par la méthode de Hartree-Fock :

Ion.	Série.	$\pi\mu$, observé.	δ, calculé.
O	$2p^3(^4S)\, nd\, ^3D$	0,07	0,01 ([6])
O^+	$2p^2(^3P)\, nd\, ^4P$	0,22	0,21 ([7])
Na	np	2,69	2,63 ([8])
O	$2p^3(^4S)\, ns\, ^3S$	3,60	3,56 ([6])

THERMODYNAMIQUE. — *Interprétation de la variation de la célérité des ondes explosives avec le diamètre des charges*. Note de MM. **Numa Manson** et **Henri Guénoche**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Pour expliquer la diminution de la célérité D des ondes explosives avec le diamètre de la charge, plusieurs théories ont été proposées ([1]), ([2]). Basées

([3]) Mott and Massey, *Theory of Atomic Collisions*, 2[e] éd., Oxford, 1949, p. 52.

([4]) *Higher Transcendental Functions* (Bateman Manuscript Project), Mc Graw Hill, vol. I, 1953, chap. VI.

([5]) Moore, *Atomic Energy Levels* (National Bureau of Standards, U. S. A.), 1949.

([6]) Bates et Seaton, *Month. Not.*, **109**, 1949, p. 698.

([7]) Fonction d'onde calculée par l'auteur.

([8]) Seaton, *Proc. Royal Soc.*, A, **208**, 1951, p. 418.

([1]) J. Taylor, *Detonation in condensed explosive*, Charendon Press, London, 1952.

([2]) H. Guénoche et N. Manson, *Revue I. F. P.*, **4**, 1954, p. 214.

sur l'hypothèse d'un accroissement des pertes d'énergie lorsque $2r$ diminue, elles diffèrent les unes des autres par la cause de ces pertes (expansion latérale des gaz, incurvation du front de l'onde, dissipation de l'énergie par frottement et conductibilité). En outre elles ne fournissent généralement pas une explication du phénomène convenant à la fois aux explosifs solides et aux explosifs gazeux.

Si l'on suppose que ces pertes sont liées à l'existence le long de l'enveloppe de la charge d'une couche au sein de laquelle la réaction chimique dans l'onde est inhibée partiellement ou totalement, on peut, dans le cas des mélanges gazeux, aboutir à une interprétation en accord avec les faits [2] et qui, dans le cas des explosifs solides, complète celle de H. Jones [3].

2. En admettant que l'épaisseur de cette couche est égale au rayon r_l de la charge pour laquelle l'onde explosive cesse de se propager, on peut caractériser les deux fractions de la charge ainsi distinguées (celle du noyau où la réaction est normale et celle de la couche où elle est inhibée) par le rapport

$$\lambda = \left(1 - \frac{r_l}{r}\right)^2. \tag{1}$$

Dans ces conditions, si ρ_2, u_{02}, p_2 sont les valeurs moyennes dans la section de la charge, de la masse spécifique, de la vitesse par rapport à l'onde et de la pression des gaz brûlés immédiatement derrière l'onde et si ρ_1, $u_{01} = D$, p_1 désignent les mêmes grandeurs en avant de celle-ci, on a

$$\rho_2 u_{02} = \rho_1 u_{01}, \tag{2}$$

$$p_2 + \rho_2 u_{02}^2 = p_1 + \rho_1 u_{01}^2, \tag{3}$$

$$u_{01}^2 - u_{02}^2 = 2\{\Delta H_2 - [\lambda L_p + (1 - \lambda) L'_p]\}, \tag{4}$$

où ΔH_2 est l'enthalpie moyenne des gaz brûlés ; L_p et L'_p sont respectivement les chaleurs libérées par la réaction dans le noyau et dans la couche.

Compte tenu des équations d'état, on peut en déduire, en suivant une méthode due à E. Jouguet [4], une première expression approchée de $D = u_{01}$, lorsque $\lambda \simeq 1$, c'est-à-dire lorsque $r \gg r_l$.

On trouve ainsi, avec $D_0 \simeq \sqrt{2(\gamma_2^2 - 1) L_p}$ que

$$D \simeq D_0 \sqrt{\lambda} = D_0 \left(1 - \frac{r_l}{r}\right) \tag{5}$$

Un calcul plus rigoureux effectué par nous dans le cas de deux mélanges H_2 — Air (sans tenir compte des dissociations toutefois et en admettant $L'_p = 0$, conduit à remplacer (5) par

$$D \simeq (D_0 - a_1)\left[1 - \frac{r_l}{r}\right] + a_1, \tag{6}$$

où a_1 est la célérité du son dans le milieu en avant de l'onde.

---

[3] *Proc. Roy. Soc.*, A 189, 1947, p. 415.

[4] *La Mécanique des Explosifs*, Doin, Paris, 1917, p. 286.

3. Si dans cette expression on introduit la célérité D_R de l'onde dans un tube de référence de diamètre $2r_R$, en posant

$$\alpha = \frac{r_R(D_0 - a_1)}{D_0 r_c}, \qquad \rho = \frac{r_R}{r},$$

elle s'écrit

$$\frac{D_r}{D} - 1 = \frac{\alpha}{1 - \alpha\rho}(\rho - 1)$$

et apparaît en accord qualitatif complet avec celle qui résume les résultats de nos mesures ([2]).

En attribuant à α les valeurs qui résultent de celles-ci, nous avons pu calculer l'ordre de grandeur de diamètres limites $2r_l$.

Les résultats de ce calcul (Tableau) montrent que le diamètre limite Φ_l pour les mélanges étudiés sont très petits (la valeur minima correspondait aux mélanges stœchiométriques), de sorte que la poursuite de la vérification de l'interprétation résumée ici nécessitera des expériences sur des mélanges avec l'air pour lesquels les diamètres limites sont plus grands. Ils laissent également présumer que les limites de détonation sont fonction du diamètre $2r$ de la charge.

4. Enfin, en ce qui concerne les explosions solides, il suffit de remplacer dans l'expression de D à laquelle conduit la théorie de Jones ([3]) la célérité théorique D_0 par $D_0\sqrt{\lambda}$ pour tenir compte de l'existence de la couche inhibitrice.

	$C_2H_2 + xO_2$.				$C_3H_8 + xO_2$.			
x.	0,5.	1.	2,5.	4.	3.	4.	5.	6,1.
$10^3\alpha$ ([2])	84	26	0	13,6	3,2	1,8	1,6	3,2
a_1 (m/s) calculée	380	347	326	324	295	297	304	307
D_0 (m/s), *voir* ([5])	2420	2960	2700	2150	2620	2500	2300	2250
$10^3\Phi_l$ ($\Phi_l = 2r_l$ en mm)	84	26	0	14	41	23	21	42

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE. — *Le troisième coefficient du viriel pour un potentiel intermoléculaire à répulsion exponentielle.* Note de MM. **René Bergeon, Francis Ceschino, Léon Hennebutte** et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le coefficient C(T) a été déterminé pour un potentiel (6-exp) par évaluation directe de l'intégrale qui le représente, en utilisant une calculatrice électronique. Les premiers résultats se rapportent à la valeur $\alpha = 13,5$ du paramètre de raideur; des résultats pour d'autres valeurs de α seront faciles à obtenir. Les valeurs observées des B(T) et C(T) du méthane concordent bien avec les valeurs théoriques.

Rappelons l'expression du troisième coefficient du viriel. Elle est

$$C(T) = -\frac{8}{3}\pi^2 N^2 r_m^6 \left[\left(\int_0^\infty g(u)\,du \right)^3 - 6 \iiint_\Delta g(u)g(v)g(w)\,du\,dv\,dw \right],$$

([5]) N. Manson, *Revue I. F. P.*, 9, 1964, p. 133, voir *fig.* 7 et 8.

où N, nombre d'Avogadro; r_m, distance pour laquelle le potentiel intermoléculaire $\varepsilon(r)$ est minimum; u, v et w mesurent, avec r_m comme unité, les distances séparant les trois molécules considérées; $\mathcal{D}$ désigne le domaine d'intégration $w > u + v$; $u < v < \infty$; $0 < u < \infty$; $g(u)$ est relié au potentiel intermoléculaire par

$$g(u) = u\left(e^{-\frac{\varepsilon(ur_m)}{kT}} - 1\right).$$

La forme de potentiel adoptée est du type de Buckingham ([1])

$$\varepsilon(ur_m) = \frac{\varepsilon^\star}{\alpha - 6}\left[6\,e^{\alpha(1-u)} - \alpha u^{-6}\right].$$

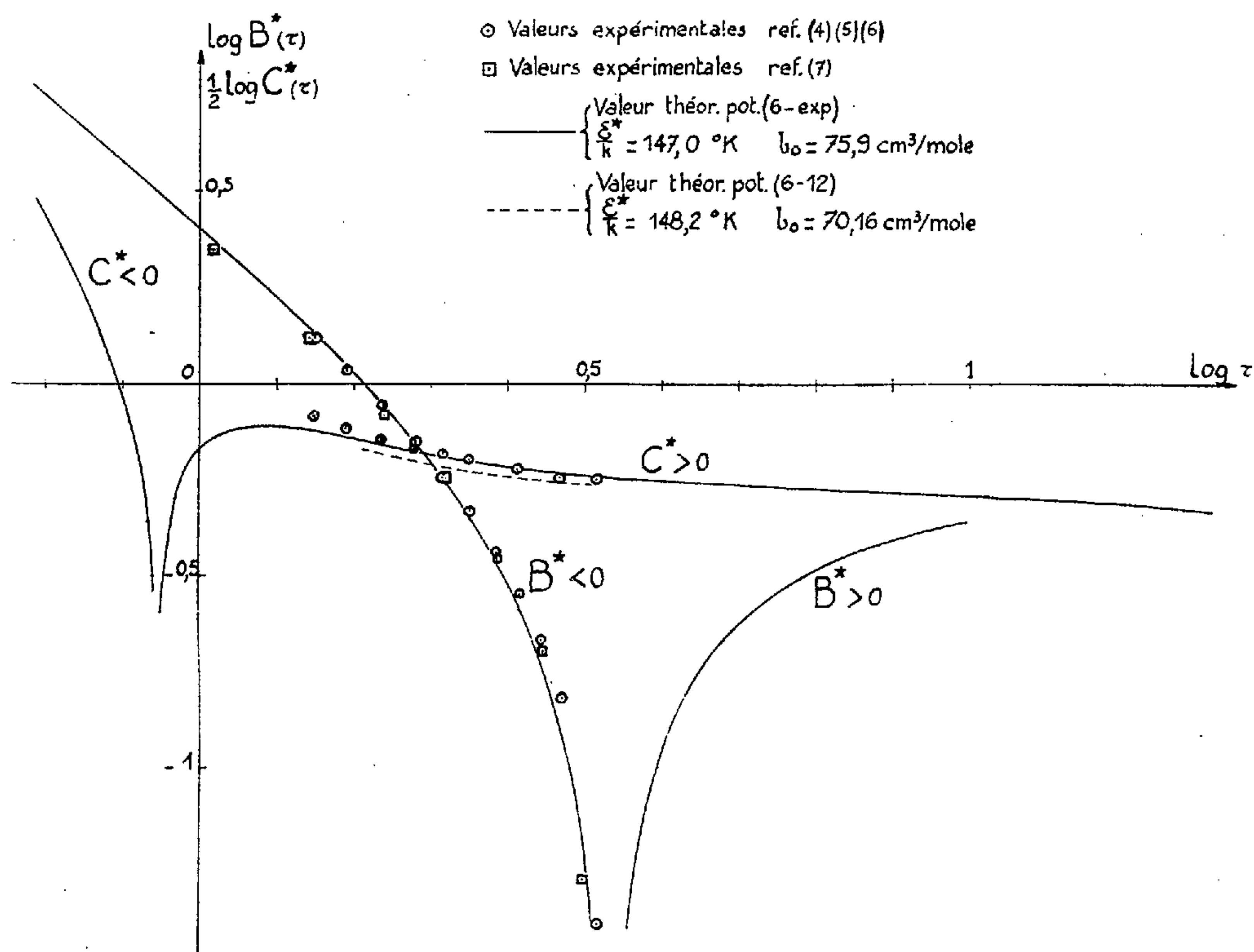
Cette forme, théoriquement plus fondée, a déjà été utilisée pour le calcul du second coefficient B(T) pour des valeurs du « paramètre de raideur » α comprises entre 12 et 15 ([2]). Les présents calculs ont été effectués pour la valeur intermédiaire $\alpha = 13,5$. Pour cette valeur, le maximum de la fonction $\varepsilon(r)$ a lieu pour $u = 0,224$ et correspond à la valeur très élevée $14\,000\,\varepsilon^\star$, ce qui permet de prendre $\varepsilon(r) = \infty$ pour $u \neq 0,5$; soit $g(u) = -u$ pour $u < 0,5$. Le calcul a été fait sur calculatrice électronique par la Section de Mathématiques du Laboratoire Central de l'Armement. Le tableau donne C(T) sous la forme réduite $C_0^\star(\tau) : C(T) = b_0^2 C_0^\star(\tau)$, où $b_0 = (2/3)\pi N\sigma^3$ et $\tau = kT/\varepsilon^\star$, avec $\sigma = 0,862273\,r_m$.

$\frac{0,8}{\tau}$.	τ.	$C_0^\star$.	$C_1^\star$.	$\frac{0,8}{\tau}$.	τ.	$C_0^\star$.	$C_1^\star$.
*1,3.....	0,61538	−8,94951	–	*0,6.....	11,33333	0,58498	−0,289
1,25....	0,64000	−6,65669	+51,071	0,55....	1,45455	0,55445	−0,394
*1,2.....	0,66667	−4,83324	+38,825	*0,5.....	1,60000	0,51532	−0,414
1,15....	0,69565	−3,39619	29,163	0,45....	1,77778	0,47297	−0,382
*1,1.....	0,72727	−2,27634	21,593	*0,4.....	2,00000	0,43142	−0,321
1,05....	0,76190	−1,41551	15,713	0,35....	2,28571	0,39362	−0,248
*1.......	0,80000	−0,76492	11,192	*0,3.....	2,66667	0,36131	−0,176
0,95....	0,84211	−0,28384	7,756	0,25....	3,20000	0,33517	−0,115
*0,9.....	0,88889	+0,05182	5,182	*0,2.....	4,00000	0,31469	−0,073
0,85....	0,94118	0,30054	3,289	0,15....	5,33333	0,29724	−0,054
*0,8.....	1,00000	0,45592	1,927	*0,1.....	8,00000	0,27543	–
0,75....	1,06667	0,54742	0,977	*0,07....	11,4286	0,25478	
*0,7.....	1,14286	0,59108	0,341	0,05....	16,0000	0,23385	
0,65....	1,23077	0,60005	−0,060	*0,04....	20,0000	0,21961	

$C_0^\star(\tau)$ a été déterminé directement pour les valeurs marquées d'une astérisque et interpolé pour les autres; $C_1^\star(\tau) = (T/b_2^0)(dC/dT)$ a été obtenu par dérivation numérique de $C_0^\star$.

([1]) R. A. Buckingham et J. Corner, *Proc. Roy. Soc.*, **189** A, 1947, p. 118.
([2]) W. E. Rice et J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1954, p. 187.

Il se trouve que pour $\alpha = 13,5$, le potentiel (6-exp) est très voisin du potentiel (6-12); aussi les présents résultats diffèrent-ils assez peu (*figure*) de ceux que donne le modèle (6-12) ([3]) et l'intérêt de ce travail réside-t-il surtout dans le fait que les préparatifs qu'il a exigés permettent d'étendre des calculs analogues à d'autres valeurs de α.



Les valeurs de $V(pV/RT - 1)$ fournies par G. T. Levtchenko ([4]) [d'après ([5]) et ([6])] ont permis de déterminer B(T) et C(T) du méthane de $-70°$ à $200°$ C. Ces valeurs, portées en fonction de la densité, donnent (sauf à $100°$ C) pour $\rho < 100$ am des droites qu'on extrapole à $\rho = 0$. Les coefficients obtenus sont portés sur la figure. La courbe théorique a été obtenue en ajustant les constantes de manière à reproduire au mieux le coefficient B(T); on trouve les valeurs $\varepsilon^*/k = 147,0°$K et $b_0 = 75,9$ cm³/mole [au lieu de 148,2 et 70,16 respectivement pour le potentiel (6-12) ([3])]. On voit que dans ce cas particulier l'accord avec l'expérience est satisfaisant. L'argon n'a pas été choisi

([3]) R. B. Bird, E. L. Spotz et J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1395.

([4]) *Zh. fiz. Khimii*, 18, 1944, p. 453.

([5]) A. Michels et G. W. Nederbragt, *Physica*, 3, 1936, p. 569.

([6]) H. M. Kvalnes et V. L. Gaddy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 394.

([7]) E. Kanda, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 1 A, 1949, p. 157.

pour cette confrontation, parce qu'une divergence existe entre les C(T) obtenus à partir des données expérimentales de différents auteurs.

Un exposé détaillé de la méthode de calcul sera publié séparément.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu gyromagnétique anisotrope, contenu dans un guide rectangulaire.* Note (*) de MM. **Alfred Chevalier**, **Théo Kahan** et **Ersio Polacco**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur constant H_0, perpendiculaire à la direction de propagation, le milieu gyromagnétique contenu dans le guide devient anisotrope. H_0 étant parallèle à Ox, les vecteurs H et B de l'onde sont liés par la relation [1]

$$B_x = \mu_x H_x, \qquad B_y = \mu H_y - j\alpha H_z, \qquad B_z = j\alpha H_y + \mu H_z.$$

L'axe de propagation étant l'axe Oz, l'onde qui se propage est de la forme

$$\vec{E} = \vec{E}_{(xy)} \exp[j(\omega t + \mu z)], \qquad \vec{H} = \vec{H}_{(xy)} \exp[j(\omega t + \gamma z)], \qquad \vec{B} = \vec{B}_{(xy)} \exp[j(\omega t + \gamma z)].$$

La résolution des équations de Maxwell conduit à l'équation

$$\mu_x \frac{\partial^4 E_z}{\partial x^4} + (\mu + \mu_x) \frac{\partial^4 E_z}{\partial x^2 \partial y^2} + \mu \frac{\partial^4 E_z}{\partial y^4} + (A\mu + B\mu_x) \frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + [\mu(A + B) - \alpha D] \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} - A(\alpha D - \mu B) E_z = 0$$

où

$$A = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \mu_x - \gamma^2, \qquad B = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \mu - \gamma^2, \qquad D = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \alpha.$$

Cherchons pour E_z une solution de la forme

$$E_z = Y(y) \sin \frac{m\pi}{a} x \exp[j(\omega t + \gamma z)]$$

on a

$$Y^{(4)} + \frac{1}{\mu}\left[\mu(A + B) - \alpha D - \frac{m^2\pi^2}{a^2}(\mu + \mu_x)\right] Y'' + \frac{1}{\mu}\left[\mu_x \frac{m^4\pi^4}{a^4} - (A\mu + B\mu_x)\frac{m^2\pi^2}{a^2} - A(\alpha D - \mu B)\right] Y = 0.$$

L'équation caractéristique nous fournit les valeurs

$$r_1^2 = -\frac{\beta + \sqrt{\delta}}{2} \qquad \text{et} \qquad r_2^2 = -\frac{\beta - \sqrt{\delta}}{2}.$$

(*) Séance du 14 mars 1955.

[1] Polder, *Phyl. Mag.*, 40, 1949, p. 99.

Il est à remarquer que δ est indépendant de γ et que δ s'annule si l'on a à la fois $\mu = \mu_x$ et $\alpha = 0$. Dans le cas général $\delta \neq 0$ nous obtenons pour E_z la solution

$$E_z = [Pe^{r_1 y} + Qe^{-r_1 y} + Re^{r_2 y} + Se^{-r_2 y}] \sin\frac{m\pi}{a} x \exp[j(\omega t + \gamma z)],$$

$$E_y = \frac{1}{A}\left\{\begin{array}{l} \left(\gamma r_1 - \frac{m\pi}{a}\frac{\omega}{c}\mu_x \mathcal{A}_1\right) Pe^{r_1 y} - \left(\gamma r_1 + \frac{m\pi}{a}\frac{\omega}{c}\mu_x \mathcal{B}_1\right) Qe^{-r_1 y} \\ + \left(\gamma r_2 - \frac{m\pi}{a}\frac{\omega}{c}\mu_x \mathcal{A}_2\right) Re^{r_2 y} - \left(\gamma r_2 + \frac{m\pi}{a}\frac{\omega}{c}\mu_x \mathcal{B}_2\right) Se^{-r_2 y} \end{array}\right\}$$
$$\times \sin\frac{m\pi}{a} x \exp\left[j\left(\omega t + \gamma z + \frac{\pi}{2}\right)\right],$$

$$E_x = -\frac{c}{\varepsilon\omega}\left\{\begin{array}{l} \left[\left(\frac{D}{B}\gamma + \frac{\gamma^2}{B} r_1 + r_1\right)\mathcal{A}_1 - \frac{\omega\varepsilon}{cB}\frac{m\pi}{a}\right] Pe^{r_1 y} \\ + \left[\left(\frac{D}{B}\gamma - \frac{\gamma^2}{B} r_1 - r_1\right)\mathcal{B}_1 - \frac{\omega\varepsilon}{cB}\frac{m\pi}{a}\right] Qe^{-r_1 y} \\ + \left[\left(\frac{D}{B}\gamma + \frac{\gamma^2}{B} r_2 + r_2\right)\mathcal{A}_2 - \frac{\omega\varepsilon}{cB}\frac{m\pi}{a}\right] Re^{r_2 y} \\ + \left[\left(\frac{D}{B}\gamma - \frac{\gamma^2}{B} r_2 - r_2\right)\mathcal{B}_2 - \frac{\omega\varepsilon}{cB}\frac{m\pi}{a}\right] Se^{-r_2 y} \end{array}\right\}$$
$$\times \cos\frac{m\pi}{a} x \exp\left[j\left(\omega t + \gamma z + \frac{\pi}{2}\right)\right],$$

$$\mathcal{A}_1 = -\frac{\frac{\omega}{c}\varepsilon\left(\frac{r_1^2}{A} - \frac{m^2\pi^2}{a^2}\frac{1}{B} + 1\right)}{\frac{m\pi}{a}\left[\frac{D}{B} - \left(\frac{\gamma}{A} - \frac{\gamma}{B}\right) r_1\right]}, \qquad \mathcal{B}_1 = -\frac{\frac{\omega}{c}\varepsilon\left(\frac{r_1^2}{A} - \frac{m^2\pi^2}{a^2}\frac{1}{B} + 1\right)}{\frac{m\pi}{a}\left[\frac{D}{B} + \left(\frac{\gamma}{A} - \frac{\gamma}{B}\right) r_1\right]},$$

$\mathcal{A}_2$ et $\mathcal{B}_2$ sont obtenus en remplaçant r_1 par r_2 respectivement dans $\mathcal{A}_1$ et $\mathcal{B}_1$, E_x, E_y, E_z sont soumis à certaines conditions aux limites : E_z doit s'annuler sur les parois c'est-à-dire pour $x = 0$ et $x = a$ et pour $y = 0$ et $y = b$; E_y s'annule pour $x = 0$ et $x = a$; enfin E_x doit s'annuler pour $y = 0$ et $y = b$.

Ces conditions aux limites se traduisent par un système linéaire homogène en P, Q, R, S. P, Q, R, S seront différents de zéro pour les valeurs de γ annulant le déterminant du système. Étant donnée la signification physique de γ nous ne retiendrons que celles à partie imaginaire positive.

SPECTROSCOPIE. — *Contribution à l'étude du dichroïsme du spectre de raies de monocristaux de* HgI_2. Note (*) de MM. **Serge Nikitine** et **Manuel Sieskind**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude de monocristaux de HgI_2 rouge permettant d'observer le dichroïsme de l'exciton.

Nous avons étudié précédemment aux basses températures le spectre de

(*) Séance du 14 mars 1955.

lames fines fondues de HgI_2 (1). Nous avons observé en particulier l'apparition d'une raie assez large devant un palier d'absorption de plus courtes longueurs d'onde.

Nous avons repris plus en détail l'étude de ce spectre. A cet effet, il a été nécessaire de préparer des monocristaux de HgI_2. Nous avons mis au point ou reproduit deux procédés donnant des résultats satisfaisants. HgI_2 cristallise dans un système quadratique. En utilisant le procédé de préparation de Bodroux (2), on obtient, par précipitation lente, des lamelles très minces cristallisées manifestement suivant un plan normal à l'axe quaternaire A_4. Par contre, en faisant pousser des cristaux à partir de l'une de ces lamelles ou d'autres germes dans une solution saturée dans ICH_3, on obtient des cristaux allongés suivant l'axe A_4.

Par ces deux méthodes, nous avons pu obtenir des cristaux de plusieurs millimètres carrés de surface, utilisables pour une étude spectrographique.

Alors que dans nos recherches précédentes, nous n'avions pu observer de raies nettes qu'aux très basses températures, les échantillons monocristallins permettent d'observer une structure de raies déjà à la température de l'azote en ébullition. De plus, ce spectre présente un dichroïsme.

1° La vibration extraordinaire permet d'observer une raie d'absorption assez large, dont le maximum se trouve à 5 330 Å environ, ainsi qu'un palier limitant une absorption continue de plus courtes longueurs d'onde (spectre 1).

2° La vibration ordinaire permet d'observer un bord d'absorption continu qui coïncide avec une raie nette dont le maximum se trouve à 5 371 Å environ. Ce spectre ordinaire est plus intense que le spectre extraordinaire. Les spectres extraordinaires et ordinaires semblent être entièrement différents et aucun d'eux ne fait apparaître la structure de l'autre.

3° Mais on peut tourner l'analyseur de telle façon que les deux spectres apparaissent simultanément et soient de la même importance. Dans ce cas, on peut observer nettement la raie ordinaire et la raie extraordinaire. Cette dernière ressort du spectre continu ordinaire nettement, mais dans les meilleures conditions le contraste n'est pas très bon (spectre 2).

Enfin, nous avons effectué des observations aux très basses températures. Les résultats obtenus sont encore incomplets et des expériences sont en cours. Les premiers résultats obtenus montrent qu'à la température de l'He liquide, la raie extraordinaire est fortement déplacée vers les courtes longueurs d'onde. Elle a pour longueur d'onde 5 296 Å (1), devient étroite et est accompagnée de deux raies très fines et beaucoup plus faibles. Leurs longueurs d'onde sont respectivement 5 309 et 5 321 Å. Dans le spectre 3, on a artificiellement

---

(1) S. Nikitine, Mme L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1786.

(2) *Comptes rendus*, 130, 1900, p. 1622.

exagéré le contraste de la raie 5 309 Å. La troisième raie est trop faible pour apparaître sur ce cliché. La figure représente la courbe photométrique du cliché original.

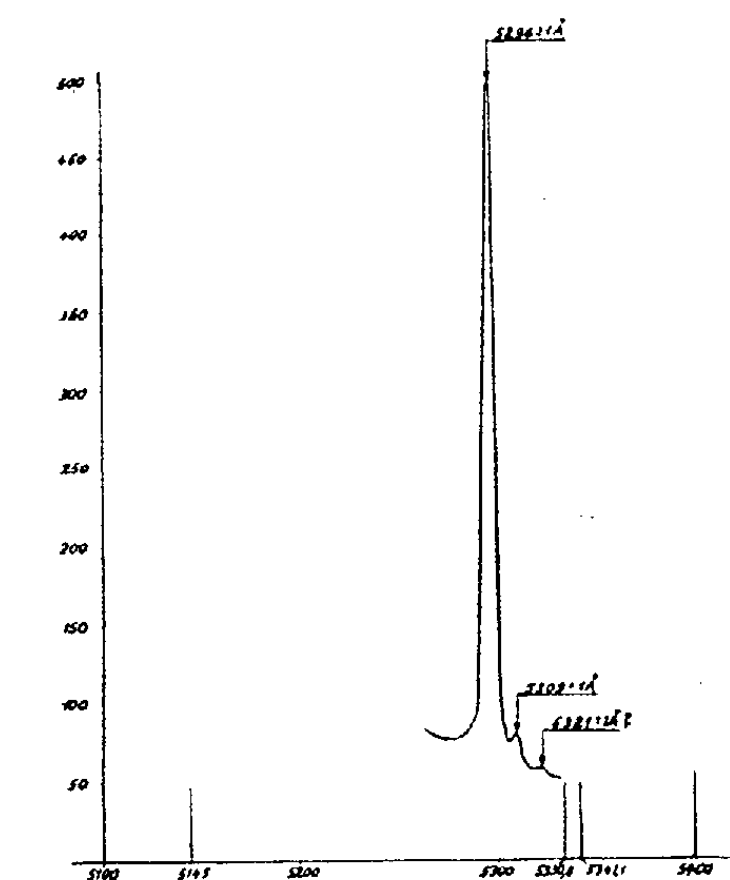


Fig. 5 - Courbe densitométrique des 3 raies extraordinaires de HgI_2 à 4.2°K.



Fig. 1 - Raie extraordinaire



Fig. 2 - Bord ordinaire

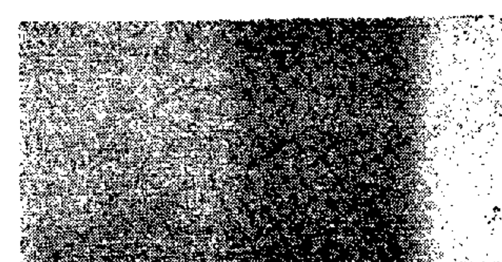


Fig. 3 - Raies ordinaire et extraordinaire

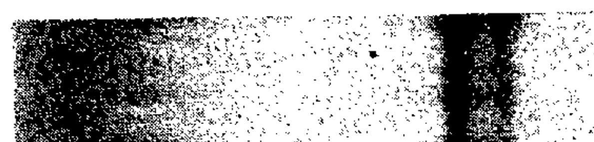


Fig. 4 - Raies extraordinaires dans He liquide.

Le spectre ordinaire est à l'étude. Les raies observées ne semblent pas se grouper en série hydrogénoïde comme dans Cu_2O [3] ou PbI_2 [4]. Néanmoins, nous pensons qu'il y a lieu d'attribuer ce spectre à l'exciton. Si cette interprétation est juste, notre étude a permis d'observer pour la première fois le dichroïsme du spectre de l'exciton.

---

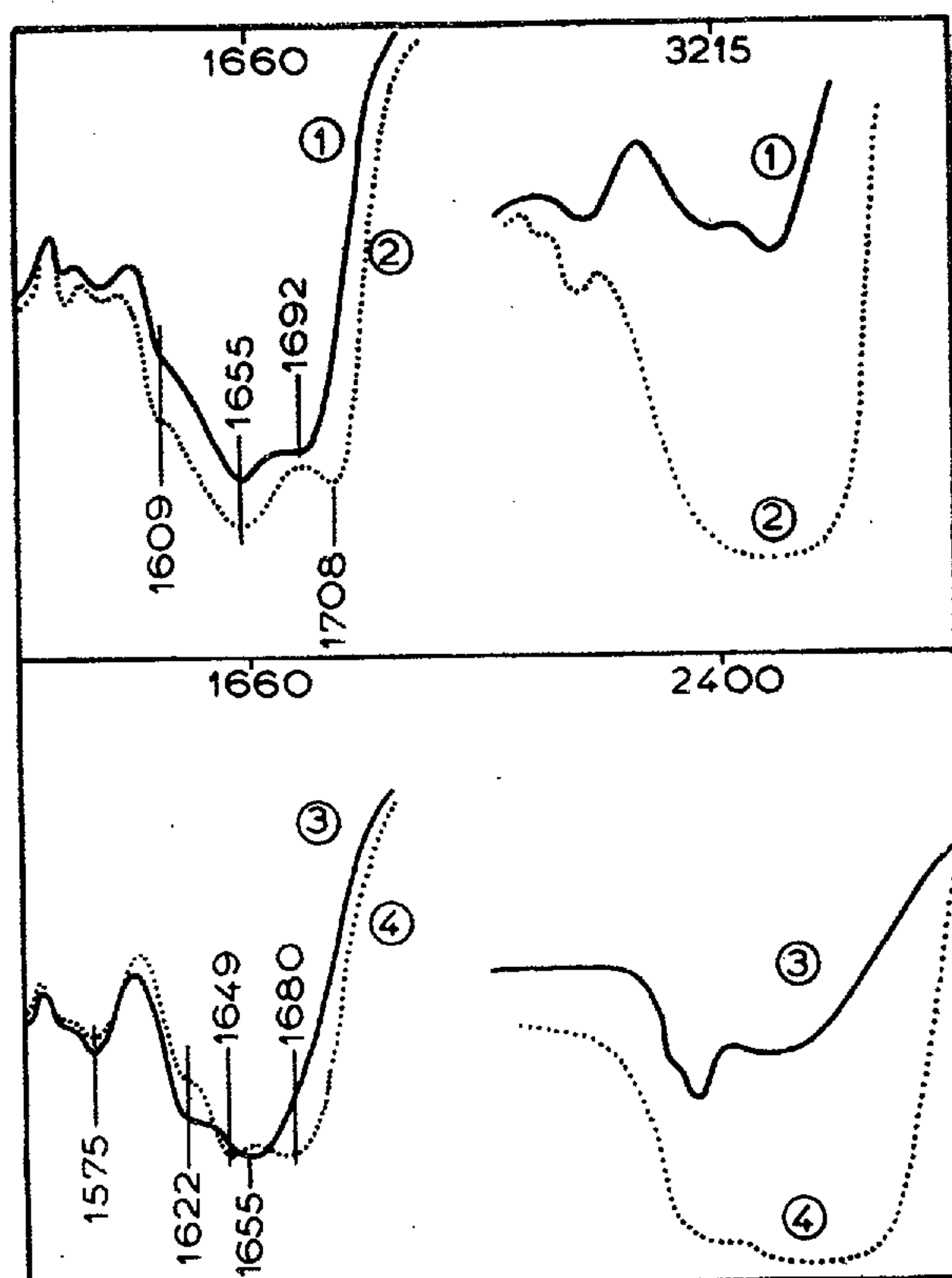
(3) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. S 18; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67 et 1987; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 247; S. Nikitine, Mme L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1786. (*Voir* aussi les travaux de Gross et coll.).

(4) S. Nikitine et G. Perny, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 64.

SPECTROSCOPIE. — *Effet de l'hydratation sur le spectre infra rouge de l'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de M. **Henri Lenormant** et Mlle **Christiane de Lozé**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les spectres infrarouges des spécimens hautement polymérisés de désoxyribonucléate de Na à l'état solide présentent d'intéressantes variations en fonction du degré d'hydratation de la préparation.

Les courbes présentées dans la figure concernent un acide désoxyribonucléate provenant de thymus de veau et extrait par la méthode de E. R. M. Kay,



Spectre I. R. du désoxyribonucléate de Na : 1, film déshydraté (24 heures sur P_2O_5); 2, film hydraté (24 heures en atmosphère d'humidité relative 100%); 3, film deutéré déshydraté (24 heures sur P_2O_5); 4, film deutéré hydraté [24 heures en atmosphère d'humidité relative 100% (D_2O)].

N. S. Simmons et A. L. Dounce [1]. Les films préparés avec ce matériel sont exposés un temps suffisant à une atmosphère dont l'humidité relative est variable.

(*) Séance du 14 mars 1955.

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1724.

Lorsque l'humidité relative est inférieure à 50 %, la courbe spectrale présente, entre 1 500 et 1 800 cm^{-1}, deux bandes situées respectivement à 1 692 et 1 655 cm^{-1}, et un épaulement assez large vers 1 609 cm^{-1} (courbe 1). En atmosphère très humide (100 %), on retrouve les maxima à 1 609 et 1 655 cm^{-1}, mais la bande 1 692 cm^{-1} se déplace à 1 708 cm^{-1} (courbe 2).

Avec un film préalablement deutéré par exposition à la vapeur d'eau lourde, on observe en atmosphère sèche une bande large et forte vers 1655 cm^{-1}, un épaulement bien marqué à 1622 cm^{-1} et une bande moyenne vers 1575 cm^{-1} (courbe 3). L'hydratation du film ne modifie pas les maxima 1575 et 1622 cm^{-1}, mais dissocie la bande 1655 cm^{-1} en deux composantes, l'une à 1649, l'autre à 1680 cm^{-1} (courbe 4). La courbe est alors semblable à celle observée en solution dans D_2O par E. R. Blout et H. Lenormant ([2]). Ainsi, l'hydratation produit dans les deux cas un déplacement de 15 cm^{-1} d'une des bande observées à l'état sec. Ces variations sont parfaitement réversibles et dépendent seulement de la quantité d'eau fixée par le DNA.

L'absorption dans la région 3300 cm^{-1} (matériel non deutéré) ou de 2500 cm^{-1} (matériel deutéré) et les variations pondérales en fonction de l'humidité ambiante, permettent d'évaluer la proportion d'eau contenue dans les préparations. Une étude systématique des variations spectrales en fonction du degré d'hydratation montre que la transformation de la courbe se produit pour une teneur en eau voisine de 50 à 60 % du poids sec de DNA.

Il est remarquable de constater que les modifications spectrales infrarouges se produisent dans les mêmes conditions que les changements de diffraction des rayons X observés par R. E. Franklin et R. G. Gosling ([3]).

Ces auteurs ont montré que les hauts polymères de DNA peuvent donner deux types de clichés de rayons X correspondant à deux structures différentes A et B. La structure A apparaît quand la teneur en eau est inférieure à 50 %, la structure B lorsqu'elle est plus grande que cette valeur.

Il est donc raisonnable de penser que la bande 1692 cm^{-1} du produit normal et 1655 cm^{-1} du produit deutéré caractérisent la structure A et que les bandes 1708 cm^{-1} (produit normal) et 1680 cm^{-1} (produit deutéré) caractérisent la stucture B.

Les structures A et B sont toutes deux hélicoïdales. Les chaînes de polynucléotides sont réunies par paires et enroulées en hélice autour d'un axe. Le pas de l'hélice est de 28 Å dans la forme A et de 34 Å dans la forme B. La stabilité de l'assemblage est assurée par les liaisons hydrogènes qui unissent les bases puriques et pyrimidiques, aussi pourrait-on suggérer que les variations de fréquence observées sont dues à l'étirement des liaisons H unissant ces bases, lors du passage de la forme A à la forme B.

([2]) *Biochemica et Biophysica Acta*, 15, 1953, p. 303.

([3]) *Nature*, 171, 1953, p. 740; 172, 1953, p. 156.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'évolution et la conservation de l'effet photoélectrique d'une couche antimoine-césium placée dans le vide.* Note de MM. **André Lallemand** et **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Danjon.

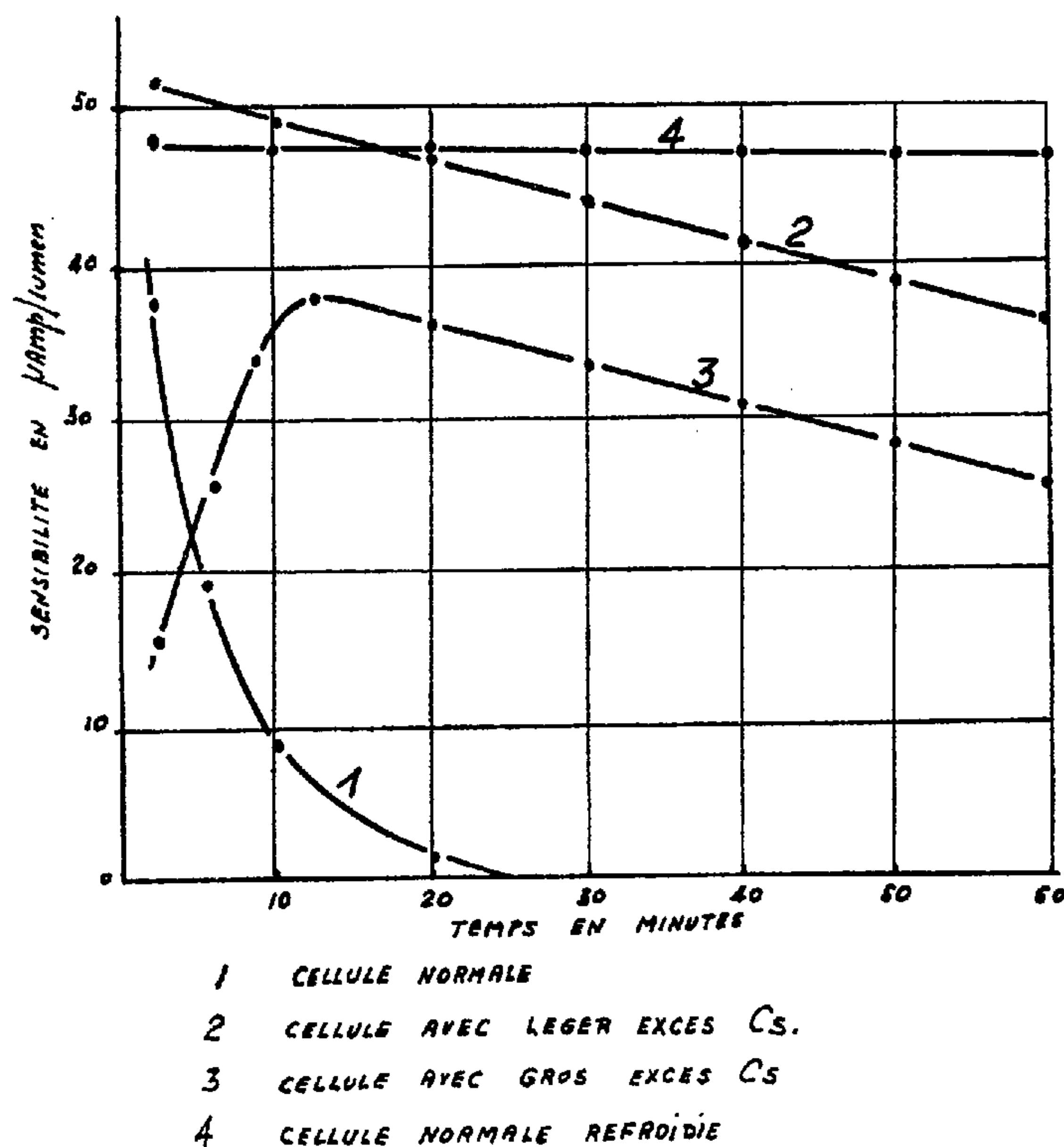
Au cours de recherches sur le développement d'un dispositif devant réaliser un récepteur idéal de photons (1), (2), nous avons été amenés à étudier l'évolution des propriétés photoémissives d'une couche antimoine-césium dans une enceinte très bien vidée, mais dont les parois n'ont pas subi les traitements que nécessite normalement la formation de la couche photosensible.

Une enceinte, dans laquelle a été introduite une ampoule en verre scellée contenant une photocathode déposée sur une lame de verre, est reliée à une pompe à diffusion; après un dégazage d'une heure à 100° C, on évapore du baryum sur la paroi de l'enceinte et l'on isole cette dernière du groupe de pompage à l'aide d'un robinet; dans ces conditions, la pression à l'intérieur de l'enceinte demeure inférieure à 10^{-6} mm Hg. L'expérience consiste à briser l'ampoule de verre et à suivre l'évolution de l'effet photoélectrique de la couche en fonction du temps. Un dispositif électronique permet de former l'image électronique de la cathode sur des plaques photographiques qui ont été vigoureusement refroidies, afin de réduire le plus possible le dégazage de l'émulsion. A l'obscurité cette image électronique permet de déterminer, sans qu'il y ait ambiguïté sur l'origine des électrons émis, l'importance de l'émission thermique de la photocathode.

Aussi longtemps que la photocathode se trouve dans l'ampoule de verre où elle a été fabriquée, ses propriétés photoélectriques sont très stables : c'est une cellule à vide ordinaire dont la sensibilité moyenne est de l'ordre de 50 μA/lm. Dès que l'ampoule est brisée on constate une diminution de l'effet photoélectrique suivant une loi d'allure exponentielle. Nous avons remarqué que les photocathodes peuvent se comporter très différemment (voir *fig.*) : certaines accusent une diminution très rapide de sensibilité (cellule 1 de la figure), tandis que d'autres la conservent beaucoup plus longtemps (cellule 2 de la figure); ce sont généralement les cathodes les plus riches en césium qui conservent le mieux l'effet photoélectrique. En conséquence, nous avons été amenés à réaliser des photocathodes qui, après sensibilisation normale, étaient recouvertes d'une mince couche de césium métallique; ces cellules ne présentent plus qu'un très faible effet photoélectrique dû au césium pur; après rupture de l'ampoule de verre, l'effet photoélectrique réapparaît et atteint en quelques minutes

(1) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305.
(2) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 335.

la valeur maximum qu'il avait lors de la fabrication de la couche; ensuite l'effet photoélectrique diminue lentement; cette diminution est du même ordre de grandeur que celle des couches qui, à la fabrication, sont riches en césium. Les couches fabriquées avec un excès de césium présentent toujours une émission parasite extrêmement importante, qui suffit pour



voiler en 1 mn l'image photographique de la cathode. Il était intéressant de rechercher la nature de cette émission parasite; nous avons pu montrer en recouvrant les plaques photographiques par une pellicule d'aluminium de 1 μ, pellicule suffisamment mince pour arrêter les ions sans freiner pratiquement les électrons (3), que cette émission était d'origine électronique.

En résumé, nous nous sommes trouvés dans ces expériences en présence de trois effets coexistants :

1° Une sublimation des atomes de césium constituant la couche;

2° Une réaction chimique du césium avec les gaz résiduels de l'enceinte;

3° Une émission électronique intense de certaines photocathodes liée à la présence d'un excès de césium dans les couches photosensibles.

---

(3) H. Boochs, *Z. techn. Phys.*, 19, 1938, p. 605.

Ces trois phénomènes pouvaient être réduits en refroidissant la couche photosensible. La photocathode a donc été placée sur un support en cuivre électrolytique, qu'un dispositif permet de refroidir à une température de — 55° C environ. Nous avons pu constater que dans ces conditions l'effet photoélectrique n'évolue pas sensiblement et qu'aucune diminution de la sensibilité de la couche n'est appréciable après plusieurs heures, même si cette dernière ne contient pas un excès de césium. Comme on pouvait s'y attendre, l'émission électronique des photocathodes a considérablement diminué. Un des principaux problèmes que posait la réalisation du récepteur idéal de photons que nous avons étudié est, de ce fait, résolu.

LUMINESCENCE. — *Sur un nouveau phénomène au sujet de la bande d'absorption à 2 400 Å et de la luminescence de la silice vitreuse.* Note de M. **Vittorio Garino-Canina**, transmise par M. Charles Mauguin.

La silice vitreuse obtenue par fusion de quartz présente généralement des caractères de transmission spectrale assez voisins de ceux présentés par le quartz lui-même.

Il existe toutefois une particularité importante qu'on retrouve couramment dans la silice vitreuse et qu'on n'a jamais constaté dans le quartz : il s'agit de la bande d'absorption à 2 400 Å et des phénomènes de luminescence qui lui sont associés.

Nous n'insisterons pas ici sur ces phénomènes (¹); les résultats sont exprimés par la figure 1 : l'énergie absorbée dans la région comprise entre 2 240 et 2 600 Å est réémise en partie sous la forme de rayonnement de luminescence, ce

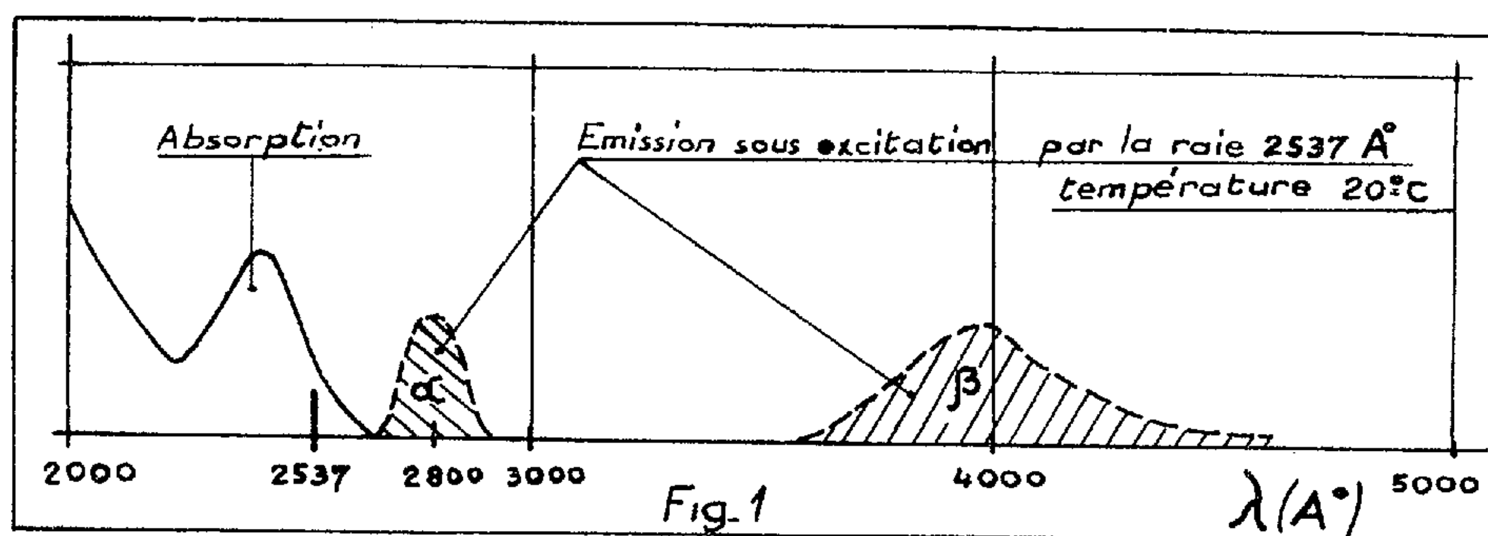


Fig. 1

rayonnement d'émission est constitué, sous excitation par la raie 2 537 Å, de deux bandes l'une ayant son maximum vers 2 800 Å (α), l'autre vers 3 960 Å (β).

(¹) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1577 et **239**, 1954, p. 875.

Si la silice a été obtenue en conditions réductrices, on constate en plus un phénomène de thermoluminescence; cette dernière bande de thermoluminescence étant très large et avec un maximum vers 4 360 Å.

La nature des centres luminogènes reste difficile à comprendre, on peut penser aux impuretés contenues déjà dans le quartz naturel et que l'on retrouve inévitablement dans la silice vitreuse, ou aux défauts de la matière à l'état vitreux analogues à ceux de l'état cristallin.

Nous avons étudié le comportement d'un échantillon de silice vitreuse dans un champ électrique à température élevée : voici les conditions expérimentales : l'échantillon est en forme de parallélépipède rectangle, la surface de base est de l'ordre du centimètre carré et la hauteur de l'ordre du centimètre. Cet échantillon est placé dans un four entre deux électrodes de platine et chauffé à une température d'environ 1000° C stabilisée; les deux électrodes sont reliées aux bornes d'une alimentation H. T. continue. Quand on applique la tension (nous avons généralement opéré avec des tensions de 3000 V sur des échantillons de 3 cm de hauteur), l'échantillon étant à 1000° C, on constate le passage dans le circuit d'un courant assez important, l'intensité de ce courant est une fonction rapidement décroissante du temps, quelques milliampères après 5 mn, quelques dizaines de microampères après quelques heures et pendant toute la durée de l'opération qui peut durer plusieurs jours.

Le but des expériences était l'étude des phénomènes d'ordre physico-chimiques qui accompagnent ce passage de courant ([2]).

Quand l'échantillon, soumis à ce traitement pendant un certain temps est sorti du four et refroidi, on constate qu'il a subi plusieurs modifications.

La surface côté cathode est recouverte d'une croûte blanchâtre craquelée : il s'agit d'une couche de silice dévitrifiée sous forme de quartz (on remarquera qu'à la température à laquelle on opère on est en dehors du domaine de stabilité du quartz), elle joue un rôle important dans les phénomènes d'ordre électrique qu'on observe.

Si l'opération est continuée pendant quelque temps (environ 1 jour) la silice vitreuse ne présente plus la bande d'absorption vers 2 400 Å et, par conséquent, elle n'est plus luminescente sous excitation par la raie 2 537 Å.

La luminescence disparaît en partant de l'anode, la région non luminescente progressant vers la cathode, jusqu'à occuper tout l'échantillon. On observe parfois un voile (ou même plusieurs voiles) coloré qui se déplace vers la cathode; nous reviendrons par la suite sur ces phénomènes mais on peut dire brièvement ceci :

([2]) Quelques aspects de ces phénomènes avaient déjà été signalés précédemment : Rahimi et Darmois, *Bull. Soc. Fr. Physique*, 1933, p. 1015; Darmois, Bauple, Gilles, Astoin, *Comptes rendus*, 230, p. 1851. Les auteurs cherchaient surtout une amélioration de la transparence dans la région $\lambda < 2000$ Å.

Les colorations observées sont liées à la nature des électrodes et à celle de la silice même, nous pensons qu'il y a d'une part une migration de métal (ou de métaux) provenant de l'anode, et d'autre part une coloration due à un mécanisme d'ordre électronique dans la masse même de la silice. Sans insister, pour

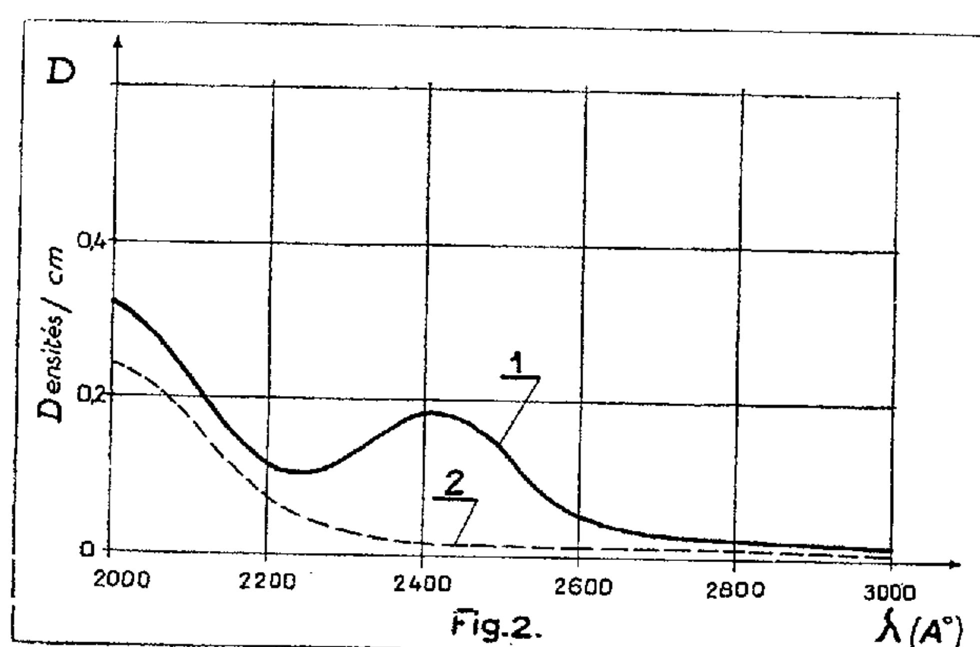


Fig.2.

l'instant, sur ces phénomènes nous dirons que, sur le plan pratique ce résultat est intéressant parce qu'il permet d'obtenir des silices vitreuses douées de la même transparence que le quartz dans l'ultraviolet.

Les deux courbes de la figure 2 expriment les résultats : la courbe 1 se réfère à une silice avant le traitement, la courbe 2 à une silice après le traitement.

LUMINESCENCE. — *Action du nickel et du cobalt sur les phosphores* ZnS(Au). *Déplacement du niveau de Fermi par variation de la concentration.* Note de M. **Noubar Arpiarian**, présentée par M. Jean Cabannes.

Action du nickel : effet renforçateur aux faibles titres en fluorescence; effet poison dans les autres cas. Les isochrones s'abaissent au cours du temps. Action du cobalt : effet renforçateur et montée des isochrones aux faibles titres; effet extincteur et descente des isochrones aux forts titres. Hypothèse d'une variation du niveau de Fermi avec le titre en impureté. Variation du niveau de Fermi avec la température.

Le fer, le nickel et le cobalt sont généralement considérés comme des poisons de la luminescence. Dans une Note récente (¹), nous avons reconnu que le fer, à certaines concentrations, peut produire un effet renforçateur sur la luminescence du sulfure de zinc activé à l'or.

Nous avons préparé, dans les mêmes conditions (¹), une gamme de sulfures contenant tous $2{,}17.10^{-4}$ g Au : g ZnS, et de titres atomiques x rapportés à l'or 1, 2, 3, 4, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 30, 50, 75, 100 % en nickel ou en cobalt. Les résultats des mesures de déclin au phototube multiplicateur IP22 sont condensés dans les figures 1 et 2.

(¹) N. Arpiarian, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1202.

1. Action du nickel. — 1° *Sous excitation.* — Elle est analogue à celle du fer. L'isochrone zéro a un maximum accentué au voisinage de $x = 5\ \%$: l'intensité est presque doublée.

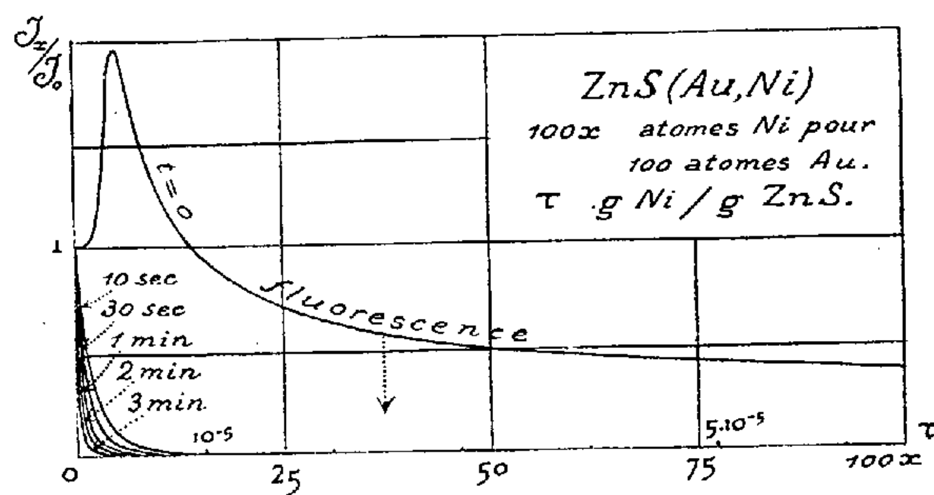


Fig. 1. — Courbes isochrones du rapport $\mathcal{I}_x/\mathcal{I}_0$ de l'intensité de luminescence de ZnS (Au, Ni) à celle de ZnS (Au) en fonction du titre τ et du titre atomique x en nickel.

L'effet renforçateur de la fluorescence existe pour des titres atomiques inférieurs à 15 %. L'effet poison réapparaît pour $x > 15\ \%$.

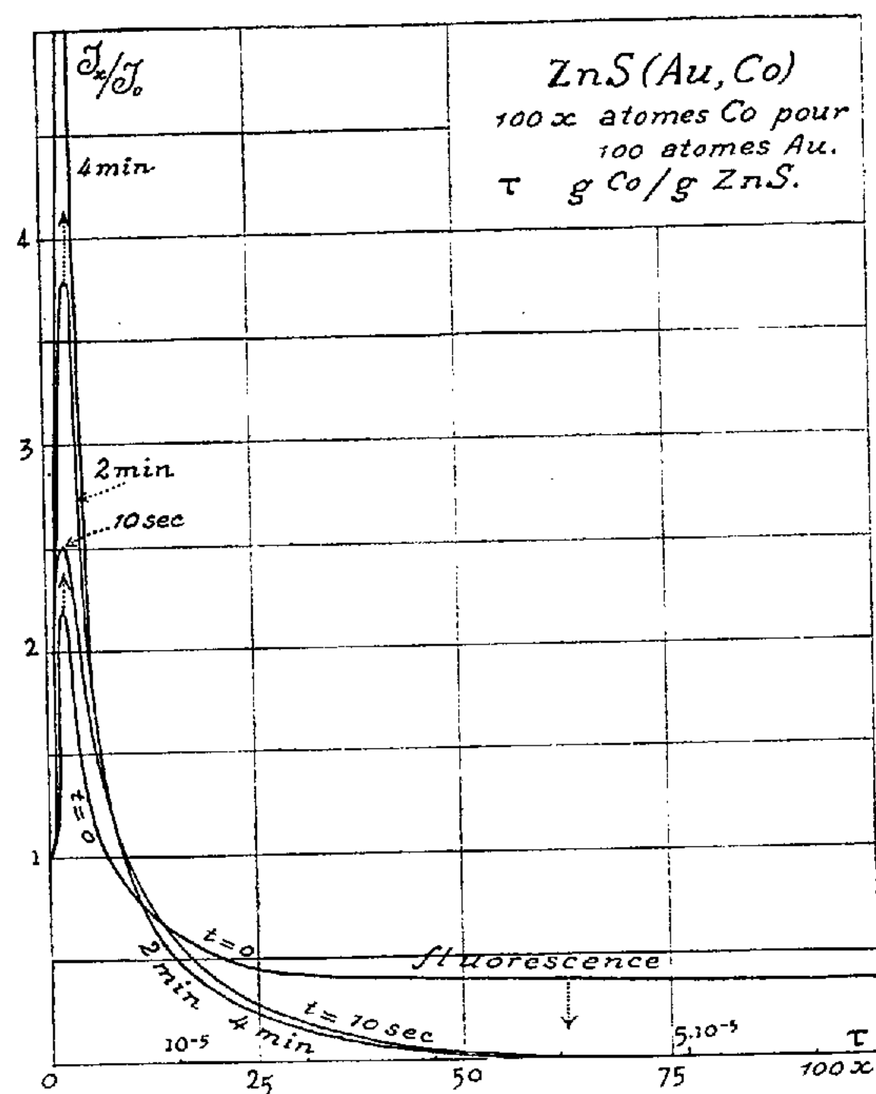


Fig. 2. — Courbes isochrones du rapport $\mathcal{I}_x/\mathcal{I}_0$ de l'intensité de luminescence de ZnS (Au, Co) à celle de ZnS (Au) en fonction du titre τ et du titre atomique x en cobalt.

2° *En phosphorescence.* — *a.* Il n'apparaît pas d'effet renforçateur. L'extinction est énergique. Elle croît avec le temps et le titre. L'effet tueur est particulièrement brutal au delà de $x = 15\ \%$.

b. Les conditions de nos mesures ne permettent pas de déceler d'isochrone d'équilibre.

2. Action du cobalt. — 1° *Sous excitation.* — L'isochrone zéro présente ici encore un maximum accentué pour $x = 2\%$, avec intensité doublée (effet renforçateur). L'effet extincteur prédomine dès 7,5 %.

2° *En phosphorescence.* — *a.* Pour les titres $< 10\%$ l'effet renforçateur croît considérablement. Le maximum s'élève de plus en plus en subissant une légère translation vers la droite ($x = 3\%$) : au bout de 10 mn, $\mathcal{I}_x/\mathcal{I}_0$ est de l'ordre de 7.

b. Pour les titres $> 15\%$ les isochrones s'abaissent au cours du déclin ; l'effet tueur augmente et devient brutal pour $x > 50\%$.

c. Vers $x > 20\%$ et $t > 1$ mn, l'isochrone semble se stabiliser, aux erreurs d'expérience près.

3. Situation du niveau de Fermi dans ces phosphores. — Si nous faisons appel au schéma adopté par D. Curie et moi-même pour les niveaux poisons dans les sulfures de zinc activés au cuivre (2), le phénomène d'inversion du sens de variation des isochrones de ZnS(AuCo) pourrait s'expliquer en admettant une variation du niveau de Fermi avec la concentration en cobalt. Situé en dessous des niveaux Co (vides) aux faibles titres atomiques, il s'élèverait à mesure que la population en centres Co augmente : à partir du titre 15 % le niveau de Fermi serait en dessus des niveaux Co (occupés). Dans le premier cas, les isochrones s'élèvent au cours du temps, dans le second cas, elles s'abaissent.

Quant aux niveaux Fe et Ni, ils seraient, comme dans ZnS(Cu, Fe) et ZnS(Cu, Ni), situés en dessous du niveau de Fermi.

4. Variation du niveau de Fermi avec la température. — Comme dans les sulfures de zinc au cuivre (3), le niveau de Fermi doit varier en sens contraire de la température, et il est à prévoir que cet effet se manifestera par refroidissement sur les phosphores où le niveau de Fermi est situé en dessous des niveaux d'impuretés additionnelles. C'est le cas du cobalt aux faibles titres.

L'expérience confirme nettement cette prévision : à la température de l'azote liquide, pour tous les titres en cobalt les isochrones s'abaissent durant le déclin.

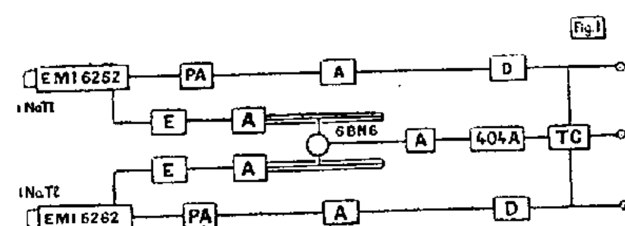
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Coïncidence rapide et spectroscopie $\gamma - \gamma$ avec compteur à scintillations* INa(TL), *application au* ^{102}Rh(I). Note de MM. **Louis Dick**, **Roger Foucher**, **Nils Perrin** et **Hamlet Vartapetian**, présentée par M. Frédéric Joliot.

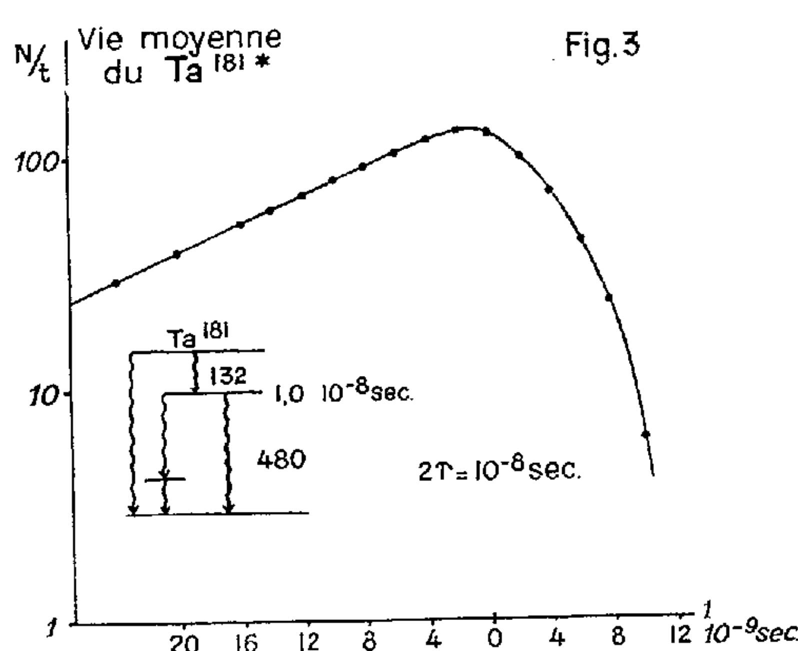
Pour les études de corrélations angulaires $\alpha - \gamma$ et de spectroscopie $\gamma - \gamma$ nous avons construit un système de coïncidences rapides et de discrimination

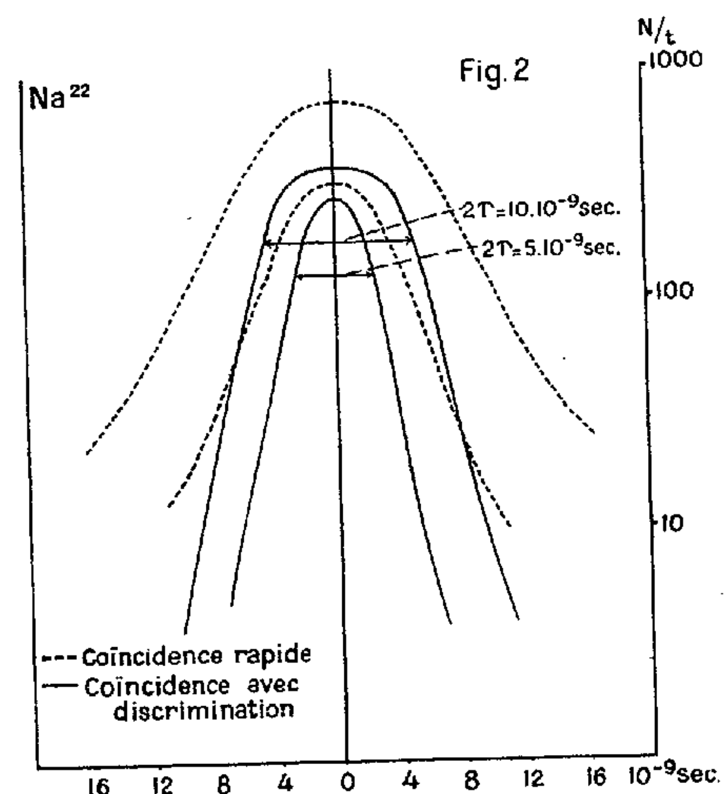
(2) N. Arpiarian et D. Curie, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 75.

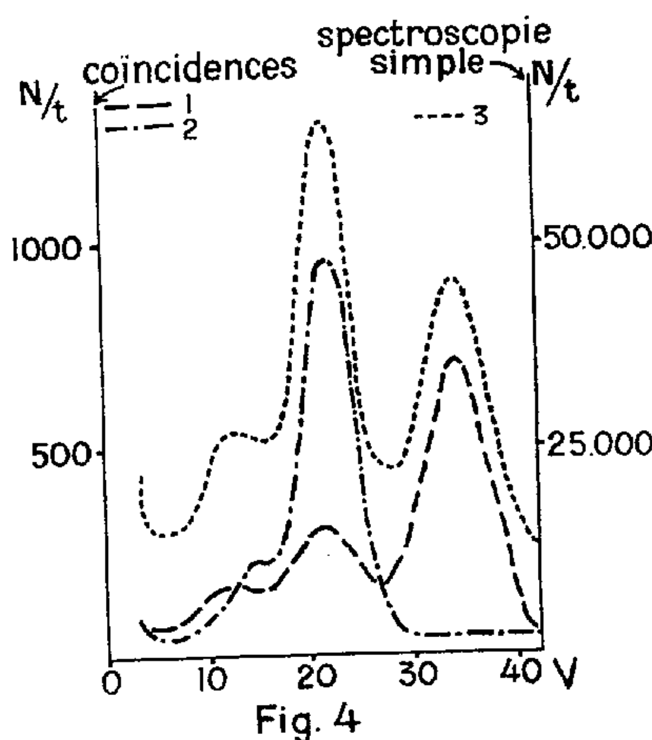
(3) N. Arpiarian, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 552.

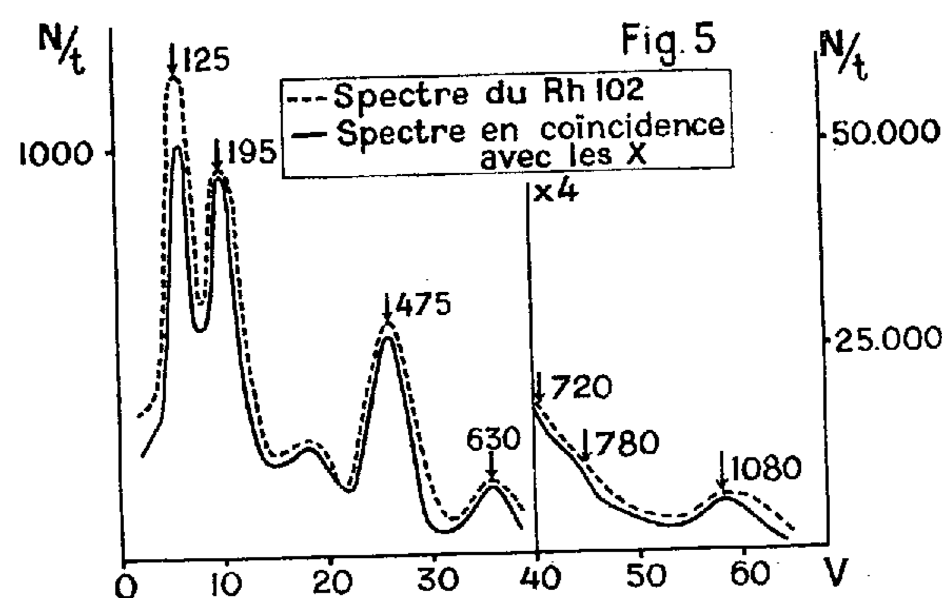
d'énergie du type « lent-rapide » (*fig.* 1) (¹). La voie lente comprend un amplificateur à large bande 5 Mc, de 1 000 de gain, bien adapté à l'étude des rayonnements intenses tout en conservant une bonne réponse aux impulsions de saturation. Le discriminateur est du type C. W. Jonhstone (²) à réponse rapide.











Coïncidences rapides. — Les impulsions sortant des photomultiplicateurs et qui correspondent aux premiers photoélectrons sont écrêtées (E), amplifiées (A) et formées sur câble de 150 Ω (2.10⁻⁸sec de large). On effectue la coïncidence

(¹) Le détail de l'appareillage sera publié ultérieurement avec son application aux coïncidences $\alpha - \gamma$.

(²) *Nucleonics*, janvier 1953.

sur tube 6 BN 6. Les impulsions de coïncidences sont amplifiées, sélectionnées (404 A) et envoyées dans le circuit de triples coïncidences. Le bruit de fond des photomultiplicateurs n'introduit pas une augmentation de coïncidences fortuites. Un tel système s'est révélé particulièrement stable.

Le temps de résolution minimum est limité par les fluctuations d'apparition des photoélectrons dans le détecteur. D'après la formule de R. F. Post et L. I. Schiff (3), on peut s'attendre, en considérant l'arrivée des trois premiers photoélectrons [scintillateurs INa (Tl)] pour des rayonnements de 500 KV en coïncidence à un temps de résolution de $2\tau = 6.10^{-9}$ s. avec un rendement de 90 %. Nous avons tracé des courbes de coïncidence instantanée avec les deux photons de 500 KeV d'annihilation du ^{22}Na (le canal de 8 V des discriminateurs prend la totalité du pic photoélectrique dans les deux voies). On obtient pour un temps de résolution $2\tau = 5.10^{-9}$ s. un rendement de 75 % et de 95 % pour $2\tau = 10.10^{-9}$ s. (*fig.* 2). Un potentiomètre permet de faire varier le temps de résolution du circuit de 5.10^{-9} à 2.10^{-8} s.

Les pentes des courbes de coïncidences avec discrimination d'énergie sont de 10^{-9} s., ce qui permet de mesurer des périodes d'états excités $\geq 2.10^{-9}$ s. Nous avons redéterminé (4) la période du niveau de 480 KeV du ^{181}Ta (*fig.* 3) $= 1,0.10^{-8}$s.

Spectroscopie $\gamma - \gamma$. Nous avons étudié les rayonnements γ du ^{102}Rh. Nous retrouvons en spectroscopie simple, par ordre d'intensité, les rayonnements déjà trouvés par Farmer et D. B. Kochendorfer (5) : Rx 20; 475; 125; 195; 630; 1 080, 720; 780 KeV [*Voir* bibliographie dans la dernière Note sur le ^{102}Rh (6)].

De plus les rayonnements de 125 et de 195 KeV sont en coïncidence comme le montrent les courbes de coïncidences des photons de 195 KeV avec le reste du spectre et des photons de 125 KeV avec le reste du spectre [*fig.* 4, (2 et 1)]. Les coïncidences rayons X-reste du spectre montrent (*fig.* 5) que tous les rayonnements sont en coïncidence avec les rayons X. On travaille toujours au même taux de coïncidence. Enfin, une première indication du rapport β^+/K est donnée par la mesure que nous avons faite du rapport $\beta^+/\gamma_{475} = 0,1$. Cette mesure est faite en comparant le nombre de coïncidences à 180° et à 90° et en étalonnant l'appareil avec le ^{22}Na et le ^{65}Zn. $\beta^+/\gamma_{1100} = 0,03$ (7). Si l'on considère qu'il y a autant de β^+ que de β^- (8) on peut considérer que la capture K forme à peu près 80 % des désintégrations.

Nous poursuivons actuellement des mesures plus précises sur le ^{102}Rh.

---

(3) *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 1113.
(4) Mac Gowan, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 471.
(5) *Phys. Rev.*, 96, A 1954, p. 855.
(6) D. Bes et H. Bosch, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 294.
(7) N. Perrin, *Journ. de Phys.*, 4, 1953, p. 273.
(8) L. Marquez, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 67.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Quasi-linéarité de l'énergie de transition β entre radioéléments lourds*. Note de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Francis Perrin.

La loi donnant l'énergie de désintégration α d'un radioélément lourd en fonction de ses nombres constitutifs Z et N de protons et neutrons (1), et par suite en fonction des nombres $A = N + Z$ et $I = N - Z$, impose, grâce aux balances énergétiques, une certaine forme à la masse atomique M(A, I) et à l'énergie de désintégration β.

De façon précise, entre deux radioéléments (Z_1, N_1) et (Z_2, N_2) *isobares et voisins*, c'est-à-dire tels que $Z_1 - Z_2 = N_2 - N_1 = 1$, ou encore $N_1 + Z_1 = N_2 + Z_2 (= A)$ avec $N_1 - Z_1 + 1 = N_2 - Z_2 - 1 (= I)$, appelons *énergie de transition* β l'équivalent énergétique de la différence de leurs masses atomiques :

$$Q_\beta(A, I) = M(A, I + 1) - M(A, I - 1).$$

C'est l'énergie de désintégration β du noyau (Z_2, N_2) lorsqu'il émet un négaton, ou bien, comptée négativement, l'énergie de désintégration β du noyau (Z_1, N_1) quand il émet un positon ou qu'il capte un négaton atomique. Relativement à une *double désintégration*, appelons *énergie totale de désintégration* β du radioélément (Z, N) ou (A, I) la somme algébrique des énergies de transition entre cet élément et chacun de ses isobares voisins :

$$Q_\beta^{tot}(A, I) = Q_\beta(A, I + 1) + Q_\beta(A, I - 1) = M(A, I + 2) - M(A, I - 2).$$

Dès lors, le calcul précédent, joint à l'hypothèse que les masses atomiques des isobares se répartissent de deux en deux sur une parabole (2), montre que les énergies totales de désintégration β se répartissent, dans l'espace (A, I, Q), sur un paraboloïde hyperbolique équilatère dont les plans directeurs sont à 45° de ceux du paraboloïde sur lequel se répartissent les énergies de désintégration α.

En fait, l'examen des *valeurs tirées de l'expérience*, qu'il s'agisse de celles consignées dans la table des isotopes de Hollander, Perlman et Seaborg (3) ou de celles qui découlent de la table des masses atomiques de K. T. Bainbridge (4), conduit à assimiler le premier paraboloïde à un plan :

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 858.

(2) H. A. Bethe et R. F. Bacher, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 104.

(3) *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 587.

(4) *Experimental Nuclear Physics* (E. Segrè, Editor), John Wiley and Sons, New York, I, 1953, p. 756.

LOI. — *Pour* $Z \geqq 83$ *et* $N \geqq 127$, *l'énergie totale de désintégration* β *du radioélément* (Z, N) *est donnée — en millions d'électronvolts et avec une erreur moyenne inférieure à* 0,1 — *par l'expression linéaire*

$$Q_\beta^{tot} = 0,16[5(N-140) - 9(Z-91)] = 0,8(N-140) - 1,44(Z-91).$$

Mieux encore, un examen semblable des *valeurs expérimentales des énergies de transition* β (et non plus celles de double transition) montre qu'elles se répartissent en *quatre familles* selon la parité des entiers du couple (Z_1, N_1) par exemple; à l'intérieur de chacune desquelles, elles varient de manière très sensiblement *linéaire* en fonction des deux variables choisies [5] :

LOI. — *Entre deux radioéléments* (Z_1, N_1) *et* (Z_2, N_2) *tels que*

$$Z_1 - Z_2 = N_2 - N_1 = 1, \qquad Z_2 \geqq 82 \text{ et } N_1 \geqq 126,$$

l'énergie de transition β *est donnée — en* MeV *et avec une erreur moyenne inférieure à* 0,1 — *par celle des quatre expressions linéaires*

$$0,8\frac{N_1+N_2-271}{4} - 1,4\frac{Z_1+Z_2-173}{4}, \qquad 0,8\frac{N_1+N_2-293}{4} - 1,44\frac{Z_1+Z_2-189}{4},$$

$$0,8\frac{N_1+N_2-259}{4} - 1,44\frac{Z_1+Z_2-171}{4}, \qquad 0,8\frac{N_1+N_2-297}{4} - 1,5\frac{Z_1+Z_2-195}{4},$$

où les deux divisions par 4 *se font exactement.*

Dans la mesure où la *régularité du réseau* des projections sur le plan (A, Q_β) des points représentant les valeurs expérimentales connues justifie l'*extrapolation des formules* vers les grandes valeurs de A, celle-ci conduit à prévoir, pour des nuclides aujourd'hui encore inconnus, certaines propriétés, notamment leur stabilité β :

CONJECTURE. — *L'expérience confirmera-t-elle la stabilité* β *des nuclides suivants ?*

C_m :	242,	244,	245,	246,	248.	B_k :	247.
C_f :	248,	250,	251,	252,	254.	99 :	253.
100 :	254,	255,	256,	257,	258.	101 :	259.
102 :	258,	260,	261,	262,	264.		
104 :	264,	266,	267,	268,	270.		
106 :	270,	272,	273,	274,	276.		

La quasi-linéarité de l'énergie de transition β, particulièrement bien satisfaite pour $A > 210$, est encore valable dans d'autres régions de la carte nucléaire; et la manière dont certaines valeurs expérimentales s'en écartent renseigne sur la présence de nombres « magiques ».

---

(5) Il m'a été signalé que la linéarité de Q_β en fonction de N_1 lorsque Z_1 reste constant et que A_1 est pair, ou bien impair, est à la base de la *systématique* β de Katharine Way et Marion Wood (*Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 119).

POLARIMÉTRIE. — *L'action du chlorure de sodium en solution dans l'eau ordinaire et l'eau lourde sur la vitesse de mutarotation de certains « oses ».* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Feiga Weisbuch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons indiqué dans une précédente Note (¹) que la mutarotation de certains « oses » est en moyenne de trois à quatre fois plus lente dans D_2O que dans H_2O. Sachant que ClNa en solution est susceptible de ralentir la mutarotation de certains corps (²) nous avons recherché quelle était son action sur ce phénomène dans D_2O et nous avons également comparé les vitesses de mutarotation de plusieurs sucres dans H_2O et D_2O contenant ou non ClNa(4M).

L'eau lourde dont nous disposions était à la concentration de 99 % minimum (³) et les mesures polarimétriques étaient pratiquées en nous servant de la raie Hg 5461.

Le calcul de la constante K de mutarotation est établi au moyen de la formule classique $K = k_\alpha + k_\beta = 1/(t_2 - t_1) \log(\alpha_1 - \alpha_e)/(\alpha_2 - \alpha_e)$ dans laquelle K est la somme des deux constantes relatives à chaque forme de l'ose utilisé, t_1 et t_2 représentant des temps en minutes pour des intervalles déterminés auxquels correspondent des rotations α_1 et α_2, α_e étant la rotation à l'équilibre.

Voici les moyennes de nombreuses mesures :

	Constantes de mutarotation dans divers solvants ($K.10^{-5}$).				Rapports des constantes.			
« Ose »	K_1. H_2O.	K_2. D_2O.	K'_1. H_2O + 4 ClNa.	K'_2. D_2O + 4 ClNa.	$\frac{K_1}{K'_1}$. (1)	$\frac{K_1}{K_2}$. (2)	$\frac{K_1}{K'_2}$. (3)	$\frac{K_1}{K'_1} + \frac{K_1}{K_2}$. (4)
α-*d*-glucose	664	208	262	88	2,5	3,2	7,5	5,7
α-*d*-galactose....	834	278	339	150	2,5	3,0	5,6	5,5
α-*d*-xylose......	2124	490	938	196	2,3	4,3	10,8	6,6
β-*l*-arabinose....	1658	493	597	176	2,8	3,4	9,4	6,2
α-lactose	493	140	248	63	2,0	3,5	7,8	5,5
β-maltose.......	456	121	206	73	2,2	3,8	6,2	6,0

Du tableau que nous présentons ici nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Colonne (1). — La présence de 4 ClNa dans H_2O provoque un ralentissement de la mutarotation variant pour les divers corps étudiés de 2,0 à 2,8.

Colonne (2). — Comme nous l'avons déjà indiqué dans un travail précédent la mutarotation est plus lente dans D_2O que dans H_2O (de 3,0 à 4,3).

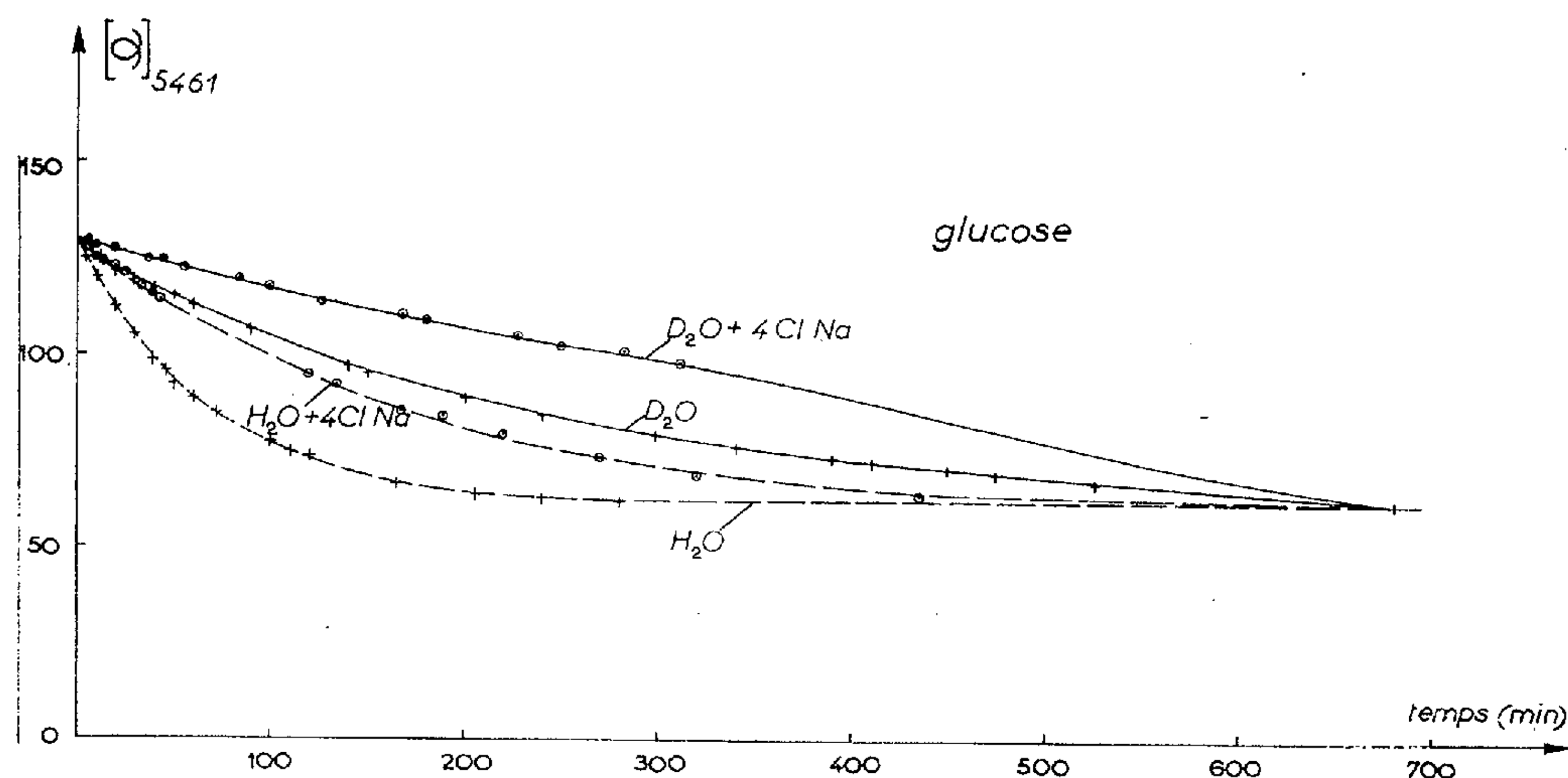
(¹) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 84.

(²) H. Murchhauser, *Biochem. Z.*, **125**, 1921, p. 158; **126**, 1921, p. 40; **128**, 1922, p. 215.

(³) *Nordsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab*, Oslo.

Colonne (3). — La présence de 4ClNa dans D_2O provoque un ralentissement plus important que ceux précédemment cités (de 5,6 à 10,8), de plus cette action se montre supérieure à la somme de celles (1) + (2) que nous avons fait figurer à la colonne (4).

Les courbes que nous donnons offrent une bonne représentation de l'influence des différents solvants utilisés sur la vitesse de mutarotation (exemple choisi α-*d*-glucose).



Avec D_2O + 4ClNa il est donc possible d'obtenir un ralentissement très appréciable de la mutarotation, ce qui peut être utile pour bien mettre en évidence certains phénomènes.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'hydratation des ions.*
Note de Mlle **Geneviève Darmois**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans ma thèse de doctorat [1], j'ai donné un tableau (XIII) où figurent les hydratations à dilution infinie de divers ions. Je transcris ci-dessous quelques-unes de ces hydratations, à 25°C.

Ions	H^+	Li^+	Na^+	Ag^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Sr^{++}	Ba^{++}	F^-
n	0,19	2,11	1,06	1,05	7,35	5,45	5,75	5,10	0,59

Ces nombres ont été obtenus par une méthode due à E. Darmois [2] et qui utilise le volume partiel des ions en solution. La formule proposée pour le calcul du nombre n des molécules d'eau fixées sur l'ion est $n = (x - \bar{v}_2)/v_1$ où x

(1) G. Sutra, *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 189 et 279.
(2) *J. Phys.*, 1941, p. 2.

est le volume réel de l'ion, $\bar{v}_2$ le volume limite de l'ion en solution donné par l'étude des densités des solutions et v_1 le volume molaire de l'eau pure (30,3 A^3 à 25°C). On a admis pour le calcul des (n) ci-dessus que x est le volume donné par la formule de Stokes. Par exemple le nombre 0,19 pour H^+ est calculé en supposant que le mouvement de l'ion H^+ obéit à cette formule; en plus l'étude des densités des solutions acides donne $\bar{v}_2 = -5,7\,A^3$. Les ions K^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, I^- n'obéissent pas à la loi de Stokes; des considérations différentes amènent à penser que leur hydratation est nulle.

Un travail récent de A. M. Azzam ([3]) s'est occupé d'une nouvelle théorie pour le calcul de la solvatation des ions. L'auteur utilise les idées de Born sur l'énergie d'hydratation; ces idées exigent la connaissance de la constante diélectrique de la solution au voisinage d'un ion. Cette constante diélectrique est très mal connue; c'est pourquoi Azzam adopte les valeurs calculées théoriquement par Webb (1926) à partir d'hypothèses assez douteuses. Après des calculs assez longs, Azzam propose le tableau suivant des hydratations

H.	Li.	Ma.	K.	Rb.	Cs.	F.	Cl.	Br.	I.
2,9	6	4,5	2,9	2,3	[0]	4,7	2,9	2,4	[0]

Les valeurs encadrées sont admises; les autres nombres sont purement théoriques. L'auteur remarque toutefois que les valeurs obtenues par la méthode de E. Darmois sont trop faibles, « comme le montre celui concernant l'ion hydrogène ».

Depuis ma thèse, en collaboration avec E. Darmois, j'ai proposé, au sujet de l'ion H^+ une modification essentielle. Il ne s'agirait plus de l'ion $(H_3O)^+$ des physicochimistes, mais du proton qu'on doit considérer comme « encagé » entre des molécules d'eau. La cage la plus simple est celle formée par 4 molécules H_2O au contact formant un ensemble tétraédrique. Si r est le rayon de la molécule d'eau, la sphère circonscrite à l'extérieur de l'ensemble a comme rayon $R = r(1 + \sqrt{3/2}) = 3{,}06$ A en admettant $r = 1{,}38$ A; le volume de cette sphère est presque exactement 120 A^3. Il est probable que, à cause de la déformation des molécules d'eau ainsi pressées contre le proton, le volume réel de la sphère soit un peu plus faible. Nous supposerons que le volume x est précisément le volume de cette sphère; dans ces conditions, on aura $n = 125{,}7/30{,}3 = 4{,}1$. On retrouve ainsi le nombre même des molécules fixées sur le proton, par une méthode qui fait appel au nombre minimum d'hypothèses.

Un travail très récent, à base expérimentale cette fois, ([4]) s'est occupé de l'hydratation limite des cations dans les polystyrènesulfonates. Ses auteurs donnent la série suivante

---

([3]) *Z. Elektroch.*, 58, 1954, p. 889.

([4]) GLUECKAUF et KITT, *Proc. Roy. Soc.*, 228 A, 1955, p. 322.

Ions.....	H.	Li.	Na.	K.	Cs.	NH_4.	Ag.	Mg.	Ca.	Sr.	Ba.
n.....	3,9	3,3	1,5	0,6	[0]	0,4	0,3	7,0	5,2	4,7	2,0

La série de ces auteurs se rapproche beaucoup de la mienne, sauf pour Sr et Ba; il faut remarquer que, à l'imitation de Bernal et Fowler ([5]) les auteurs effectuent sur les (n) des corrections graphiques, alors que les (n) tirés de la méthode des volumes en solution sont indépendants les uns des autres.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'élargissement des raies des diagrammes de Debye-Scherrer lors de la déformation plastique des cristaux métalliques.* Note (*) de MM. **Aurel Berghezan** et **Jean Hérenguel**, présentée par M. Georges Chaudron.

On n'est pas encore exactement certain des phénomènes qui sont responsables de l'élargissement des raies de rayons X observé sur le métal écroui. Il était jusqu'ici classique de l'attribuer aux tensions, mais Wood ([1]) puis Hirsch ([2]) ont montré que le morcellement en cristallites suffisamment petits pouvait également expliquer cet élargissement.

Nous avons pu faire des observations nouvelles sur ce sujet, par établissement de diagrammes successifs Debye-Scherrer en retour, sur des paillettes fines et régulières d'aluminium de pureté 99,5 % soumises à une oxydation progressive, qui diminue l'épaisseur du métal sans qu'une agglomération des paillettes entre elles soit possible.

Les diagrammes pris sur une poudre écrouie et non oxydée dont les dimensions latérales sont approximativement de 1 à 2 μ et l'épaisseur de 0,1 μ montrent le doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre avec un certain flou; mais celui-ci était faible, les anneaux étant encore nettement séparés (*fig.* 1).

Nous avons recuit la poudre initiale pour libérer ses tensions, pendant 24 h à 450° C. Au cours du recuit, effectué avec un grand excès d'air, les paillettes d'aluminium s'oxydent graduellement et s'enrobent d'une pellicule d'alumine.

Les clichés de rayons X d'une telle poudre recuite, donc totalement exempte de tensions, ne montrent pas un affinement des anneaux Debye-Scherrer comme on pourrait s'y attendre. Bien au contraire, un élargissement important se produit, les éléments du doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ étant confondus (*fig.* 2).

([5]) *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

(*) Séance du 14 mars 1955.

([1]) W. A. Wood et W. A. Rachinger, *J. Inst. Met.*, mars 1949, p. 371; W. A. Wood et W. A. Rachinger, *Nature*, 161, 1948, p. 93.

([2]) P. B. Hirsch et J. H. Keller, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 162.

Les tensions étant hors de cause, il reste la taille des particules. Celles-ci n'ont pas pu grossir du fait des enveloppes d'alumine. Par contre, au cours du recuit oxydant de 24 h à 450° C, l'épaisseur des paillettes diminue de 1/5 à 1/3. Comme ces paillettes ont une forme de fuseau, c'est-à-dire qu'elles sont de plus en plus minces vers la périphérie, l'oxydation les a entièrement consumées sur les bords, en réduisant fortement les dimensions du noyau métallique. Nous estimons la taille moyenne des particules après oxydation à 0,1-0,5 μ (dimensions latérales).

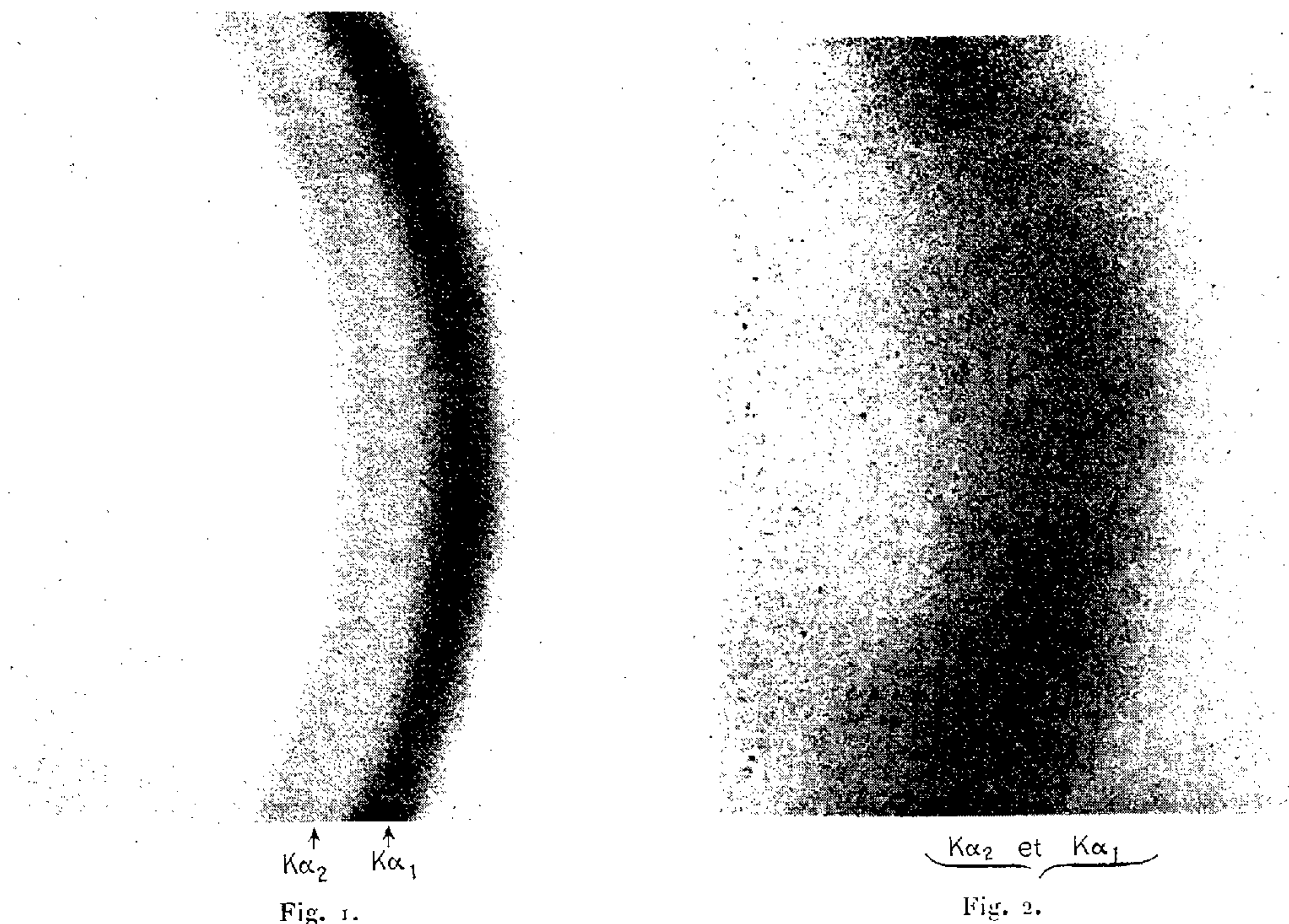


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Anneau Debye-Scherrer montrant le doublet $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ de la radiation du cuivre d'un diagramme en retour pris sur des paillettes d'aluminium écrouies. G = 8.

Fig. 2. — Même anneau du diagramme de Debye-Scherrer en retour pris sur les paillettes après recuit oxydant à 450° C. G = 8.

Pour nos conditions expérimentales, les calculs montrent que la dimension critique au-dessous de laquelle la diffraction diffuse a lieu est de 0,5 μ. Cette valeur est bien de l'ordre de grandeur de celle des particules de métal après recuit oxydant des paillettes.

Des diagrammes de rayons X, pris sur des monocristaux d'Al-Mg à 3 % fortement écrouis par laminage (800 %), et dans les mêmes conditions expérimentales que ceux effectués sur les paillettes d'aluminium, présentent un élargissement des raies comparable à celui obtenu sur les paillettes.

Par ailleurs, les observations micrographiques que nous avons faites sur leur structure ont confirmé et précisé le motif de morcellement des grains. Celui-ci peut être suivi jusqu'aux limites de la micrographie optique, c'est-à-dire jusqu'à 1 μ environ : mais il est bien certain que la taille des sous-grains continue à décroître au-dessous de cette dimension quand la déformation est poursuivie.

En conclusion, l'élargissement des raies qui s'accroît avec l'importance de la déformation pourrait être attribué, comme nous l'avons montré, uniquement au morcellement des cristaux en cristallites submicroscopiques sans qu'il soit nécessaire d'évoquer les tensions apportées par la déformation.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Domaines d'inflammabilité de mélanges de protoxyde d'azote et de cyanogène sous des pressions égales ou inférieures à la pression atmosphérique.* Note de MM. **Guy Pannetier** et **Adrien Sicard**, présentée par M. Paul Pascal.

Les conditions d'inflammabilité des mélanges de cyanogène et de protoxyde d'azote ont été précisées dans des tubes fermés de 15 et 25 mm sous des pressions inférieures ou égales à la normale. Les limites d'inflammabilité à la pression normale voisinnent 6 et 55 %. Sous 5 mm de pression, aucun mélange n'est inflammable. Les conditions géométriques influent sur la forme du diagramme d'inflammabilité.

L'inflammabilité de mélange binaire de cyanogène et de protoxyde d'azote a été étudiée pour une propagation ascendante de la flamme dans des tubes de 15 et 25 mm de diamètre intérieur et de 1 m de longueur. La mise de feu se fait par un train d'étincelles identiques à chaque essai, jaillissant entre deux électrodes de tungstène distantes de 5 mm et disposées à 2,5 cm du fond sphérique du tube; l'homogénéité des mélanges essayés est assurée par un appareil convenable et leur composition est déterminée par synthèse préalable à partir des composés constituants.

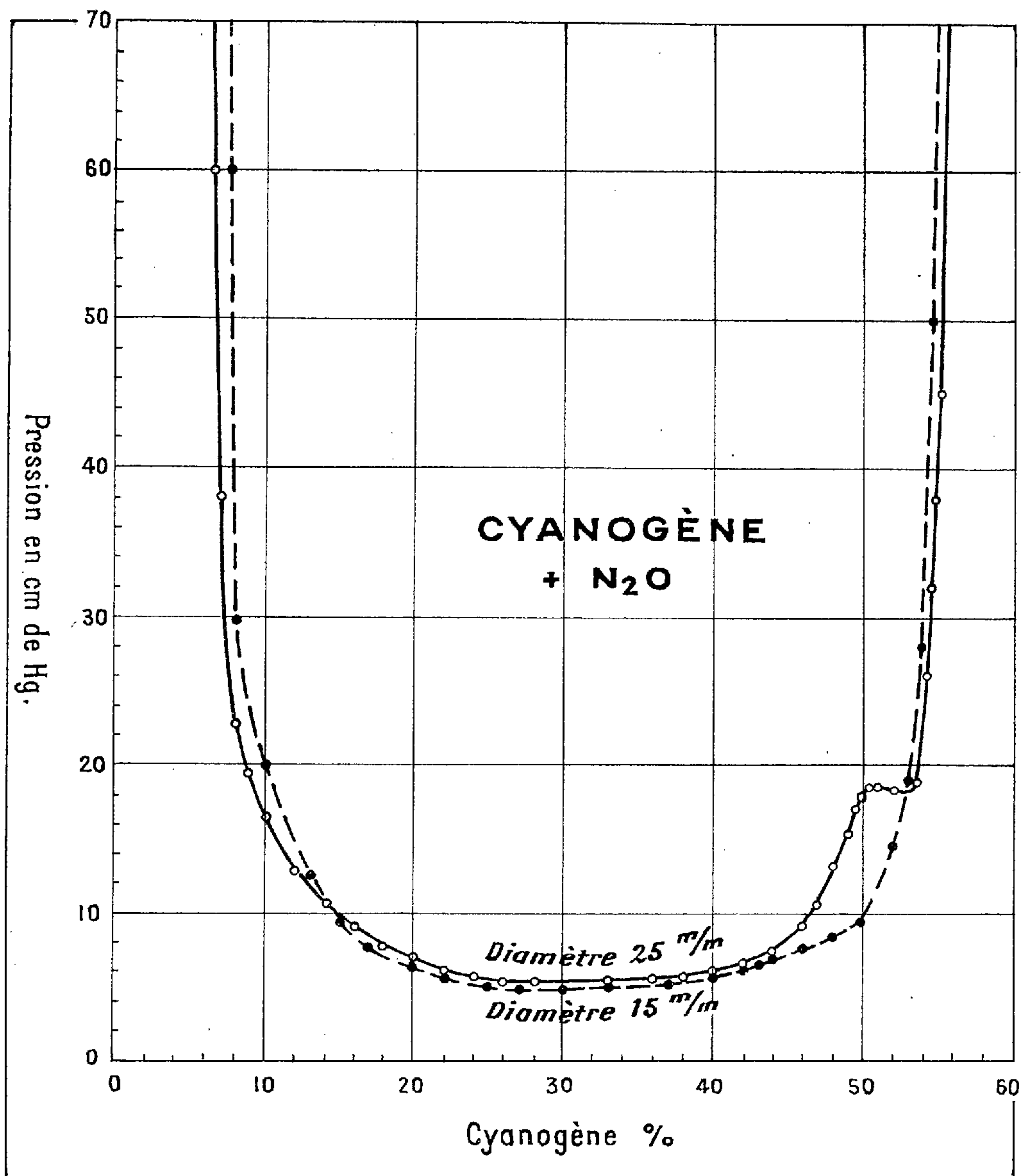
Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

	Limites		
	inférieure.	supérieure.	Pression minimum.
Tube de 25 mm	6,2 %	55,8 %	5,2 mm de Hg
Tube de 15 mm	7,6 %	55 %	4,8 mm de Hg

Les diagrammes correspondants sont représentés sur la figure 1.

Dans le tube de 25 mm de diamètre, la courbe limitant le domaine d'inflammabilité présente un point de rebroussement. Lorsque l'on passe au tube de 15 mm de diamètre, le domaine est légèrement plus étroit à la pression atmosphérique, par contre la pression minimum est un peu inférieure (*fig.* 1). Le point de rebroussement disparaît. Dans ce dernier cas,

la reproductibilité des résultats est nettement moins bonne : au delà d'une concentration de 45 % en cyanogène nous observons fréquemment des variations de 5 à 8 mm sur la pression d'inflammabilité pour deux essais identiques. D'autre part, dans cette zone de concentration nous observons



aux alentours de la pression limite des flammes se propageant incomplètement dans le tube. Ce phénomène général à toutes les combustions en tube fermé est ici beaucoup plus important. L'emploi d'un tube étroit réduit le diagramme d'inflammabilité; le cyanogène se comporte à cet

égard comme la plupart des carburants. Cet effet est dû à l'action des facteurs géométriques du tube. D'autre part, l'effet des parois sur la propagation du front de flamme rend moins nettes et moins précises les déterminations des limites.

Dans les deux cas la couleur de la flamme blanc bleuâtre aux faibles concentrations en cyanogène devient de plus en plus violette, puis presque rouge et très brillante aux très hautes concentrations.

La vitesse de propagation du front de flamme, surtout près des limites inférieures et supérieures, est très nettement moins élevée que pour les hydrocarbures et l'hydrogène et l'on peut, dans bien des cas, suivre la propagation de la flamme le long du tube de combustion.

Nous observons aux faibles concentrations en cyanogène, une formation de vapeurs nitreuses. Par contre, contrairement au cas des hydrocarbures, aucun dépôt de carbone n'a lieu aux concentrations proches de la limite supérieure. Il est remarquable de constater que ce dépôt est lié à la présence d'hydrogène dans la molécule du carburant et ne se produit pas avec le cyanogène. L'hydrogène apparaîtrait donc comme un élément nécessaire à la formation de flammes fuligineuses, car les mêmes constatations peuvent être faites dans l'inflammation de mélanges de cyanogène et d'air ou de cyanogène et d'oxygène.

La forme géométrique du diagramme, tout au moins à pression réduite, dépend aussi des conditions géométriques dans lesquelles les essais sont faits. Ce résultat est à rapprocher des circonstances mécaniques de propagation de la flamme et il apparaît ici nettement qu'elles doivent plus être rapprochées de questions touchant l'aérodynamique des fluides, que de mécanismes cinétiques différents dans chacun des cas; les accidents de chaque diagramme ne correspondraient donc pas forcément à des changements du mécanisme cinétique de la réaction de déflagration.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques. I. Le dihydro-*9.10 *anthryl-*9 *carbinol. Extension de cycle dans la série du dihydroanthracène.* Note de MM. **Jean Rigaudy** et **Pierre Tardieu**, présentée par M. Charles Dufraisse.

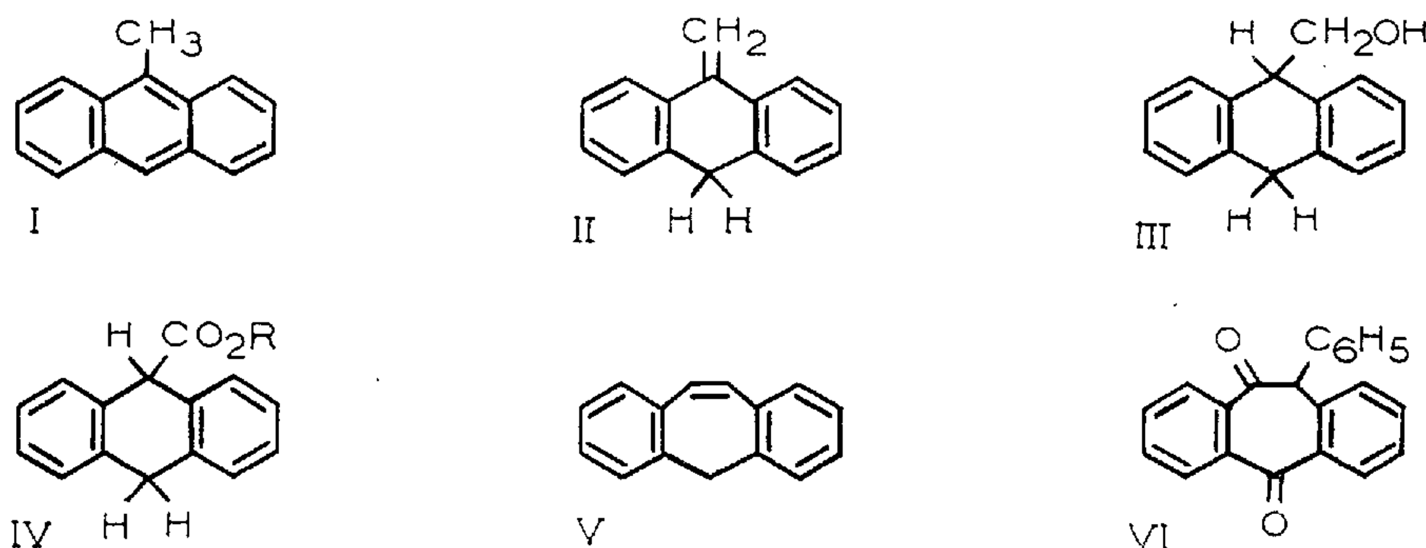
Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol est obtenu par réduction de l'acide dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-9 ou de l'ester méthylique correspondant par les hydrures métalliques. Suivant les conditions utilisées, il se déshydrate de deux manières différentes : en méthyl-9 anthracène par les agents alcalins, avec extension de cycle en dibenzo-2.3, -6.7 subérène-4 par les agents acides.

Au cours d'une étude sur l'équilibre de tautomérie dans les systèmes méthylacènes-méthylènedihydroacènes, E. Clar [1] a conclu de l'examen

[1] *Ber.*, **82**, 1949, p. 508; *voir* aussi E. Clar et J. W. Wright, *Nature*, **163**, 1949, p. 921.

du spectre d'absorption du méthyl-9 anthracène, I, que celui-ci devait être la forme stable car on ne pouvait trouver aucun indice de la présence en quantité décelable du méthylène-9 dihydro-9.10 anthracène, II. En complément à ces travaux, il nous a paru souhaitable d'examiner un peu en détail la déshydratation du dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol, III, qui devrait justement aboutir à II et offrait ainsi la possibilité de vérifier par une voie nouvelle les conclusions de Clar.

Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol, III, a été récemment obtenu par Métayer ([2]) dans l'hydrogénation au Ni Raney du formyl-9 anthracène, sous pression et à 80°, mais le Mémoire ne comporte ni analyse, ni description de dérivés; de plus, il est indiqué que cette hydrogénation conduit à des mélanges lorsqu'on opère à plus basse température. Il semblait par suite plus avantageux de chercher à réduire par les hydrures métalliques, l'acide dihydro-9.10 anthracènecarboxylique-9 ou ses esters, IV. Nous avons effectivement constaté que la réduction à froid de l'acide par $Li\,Al\,H_4$ dans l'éther, ou celle de l'ester méthylique, IV ($R = CH_3$), par $Li\,BH_4$ dans le tétrahydrofuranne conduisent également à l'alcool III avec de très bons rendements (90 à 95 %).



Le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol, III, $C_{15}H_{14}O$, est polymorphe. Il se présente sous deux formes : une forme instable, *a*, F_{inst} 85-86°, et une forme stable, *b*, F_{inst} 103-104° [F d'après ([2]) 100-101°]. La forme *a*, la seule que nous ayons isolée au début, ne s'obtient plus maintenant au laboratoire que par cristallisation dans des conditions « aseptiques » [*voir* ([3])].

Analyses : C %, calculé 85,68; trouvé : *a*, 85,75; *b*, 85,56; H %, calculé 6,71; trouvé : *a*, 6,81; *b*, 6,87.

Les esters caractéristiques suivants ont été préparés : acétate, $C_{17}H_{16}O_2$, F_{inst} 61-62°; *p*-nitrobenzoate, $C_{22}H_{17}O_4N$, F_{inst} 153-154°; *p*-toluène et sulfonate, $C_{22}H_{20}O_3S$, F_{inst} 133-134°.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 614.

([3]) Ch. Dufraisse et A. Gillet, *Ann. Chim.* [10], 6, 1926, p. 304.

Suivant les conditions employées, le dihydro-9.10 anthryl-9 carbinol, III, se déshydrate de deux manières différentes :

1° On observe une transformation quasi-intégrale (98 %) en méthyl-9 anthracène, I, $C_{15}H_{12}$, lorsqu'on traite au reflux le carbinol par KOH amylique, ou son ester *p*-toluènesulfonique par KOH méthylique. A côté de I, seules des traces d'anthraquinone (1 à 2 %) ont pu être mises en évidence dans le premier cas.

L'élimination du type bimoléculaire aboutissant à II, à laquelle on pourrait s'attendre dans ces conditions se trouve donc accompagnée d'une migration de l'un des H portés par le sommet méso opposé et ce rétablissement de la structure anthracénique, qui n'a pu être évité, est bien une confirmation de l'instabilité de la structure II.

2° Selon un processus tout différent, c'est le dibenzo-2.3-6.7 subérène-4, V, $C_{15}H_{12}$, qui se forme presque exclusivement (80 à 90 %) lorsqu'on chauffe le carbinol vers 150-200° avec des déshydratants acides tels que $ZnCl_2$, SO_4KH, $(CO_2H)_2$, ou bien lorsqu'on porte au reflux une solution de son ester *p*-toluènesulfonique dans l'acide acétique. Du fait d'une décomposition pyrolytique accessoire de l'alcool, le produit obtenu est toujours souillé de traces d'anthracène (1 à 3 %) qu'il faut séparer par chromatographie pour avoir le dibenzosubérène très pur. Ce dernier a été caractérisé par son point de fusion, 131-132° [données antérieures : 131° ([4]), 129° ([5])], et par l'hydrogénation catalytique quantitative (Ni Raney) en dibenzo-2.3-6.7 subérane, $C_{15}H_{14}$, F_{inst} 75° [données antérieures : 78-79° ([6]), 75° ([5])], identifié par l'épreuve du mélange avec un échantillon préparé selon ([6]).

Étant donnée la nature des agents déshydratants utilisés, il est très probable que la transformation se produit par l'intermédiaire d'une espèce du type ion carbénium qui subit une transposition rétropinacolique aboutissant à l'agrandissement du cycle médian du dihydroanthracène. La possibilité d'une telle extension de cycle dans cette série n'avait jusqu'à présent été signalée qu'une seule fois, par Cook ([7]), qui obtenait d'une manière inattendue la phényl-5 dibenzo-2.3-6.7 subéranedione-1.4, VI, en traitant par Ag_2O le dibromure de benzylidène-anthrone.

Notre réaction permet d'accéder au dibenzosubérène, V, par une nouvelle voie particulièrement commode.

([4]) W. TREIBS et H. J. KLINKHAMMER, *Ber.*, 84, 1951, p. 671.

([5]) J. COLONGE et J. SIBEUD, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 530 et *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 767.

([6]) W. TREIBS et H. J. KLINKHAMMER, *Ber.*, 83, 1950, p. 367.

([7]) *J. Chem. Soc. London*, 1926, p. 2160 et 1928, p. 58; *voir* aussi J. RIGAUDY et L. NEDELEC, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1096.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure cristalline et sur la configuration moléculaire du cellobiose.* Note de M. **Jeffrey Wunderlich**, présentée par M. Charles Mauguin.

La détermination de la structure cristalline du cellobiose est en cours. Les paramètres de la maille cristalline sont : $a = 10,94$, $b = 13,05$, $c = 5,11$ Å, $\beta = 90°$ et le groupe spatial est $P\,2_1$. D'après les pics de Patterson près de l'origine et d'après certaines considérations données dans le texte, nous proposons une configuration moléculaire schématisée dans la figure 2.

La détermination de la structure cristalline du cellobiose est en cours par les moyens de la diffraction des rayons X par un cristal unique. Ce travail a été entrepris pour trouver la configuration de cette molécule et pour déterminer les distances inter-atomiques et les angles de valence.

Les paramètres du réseau cristallin ont été mesurés sur des clichés de Weissenberg, avec les radiations $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre. Les raies d'aluminium ont été employées comme étalon. Les paramètres de la maille sont

$$a = 10,94 \pm 0,02, \quad b = 13,05 \pm 0,05, \quad c = 5,11 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad \beta = 90° \pm 0°,5.$$

Les courbures des lignes correspondant aux zones $(0k1)$, $(0k2)$, etc. et $(1k0)$, $(2k0)$, etc. (méthode de Buerger) [1] donnent pour l'angle un écart inférieur à 30′ avec l'angle droit.

Les intensités de la zone $(h01)$ nous ont indiqué que le cristal appartient au système monoclinique.

Nos paramètres sont en bon accord avec ceux de Hengstenberg et Mark [2] qui ont trouvé :

$$a = 11,1, \quad b = 13,2, \quad c = 5,00 \text{ Å}, \quad \beta = 90° \pm 0°,5.$$

Les réflexions $(0k0)$ ne s'observent que pour $k = 2n$.

On n'observe pas d'autres extinctions systématiques. La densité mesurée par flottation dans un mélange d'iodure de méthylène et de benzène [3], est 1,55, ce qui correspond à 2 mol/maille (densité calculée = 1,556). Comme la molécule de cellobiose ne peut comporter ni centre de symétrie ni de plan miroir, le seul groupe spatial compatible avec les extinctions observées est $P\,2_1(C_2^2)$. Le réseau réciproque a été exploré dans tout le domaine de $\sin\theta \leq 0,95$.

Les intensités mesurées ont été mises à l'échelle absolue en utilisant la méthode de Wilson [4]. La fonction de Patterson a été calculée dans trois

(1) *X-ray Crystallography*, John Wiley and Sons, Inc., 1942, p. 377.

(2) *Z. Krist.*, 72, 1929, p. 301.

(3) H. G. Midgley, *Acta Crystallographica*, 4, 1951, p. 565.

(4) *Nature*, 150, 1942, p. 152.

dimensions et le pic à l'origine réduit de 80 % en soustrayant des termes de la sommation les quantités $\Phi \sum_i f_i^2$ où Φ est le facteur d'agitation thermique, également déterminé par la méthode de Wilson ([4]).

L'interprétation des pics groupés dans une région de moins de 3 Å autour de l'origine suffit pour déterminer la configuration de la molécule. La figure 1 montre cet ensemble de pics. Leur nombre limité exige que les deux anneaux de la molécule aient approximativement la même orientation dans l'espace ou bien que l'orientation des deux anneaux soit liée par l'axe de symétrie 2_1. Cette considération réduit à deux le nombre d'orientations mutuelles des deux anneaux (*fig*. 2 et 3) ([5]).

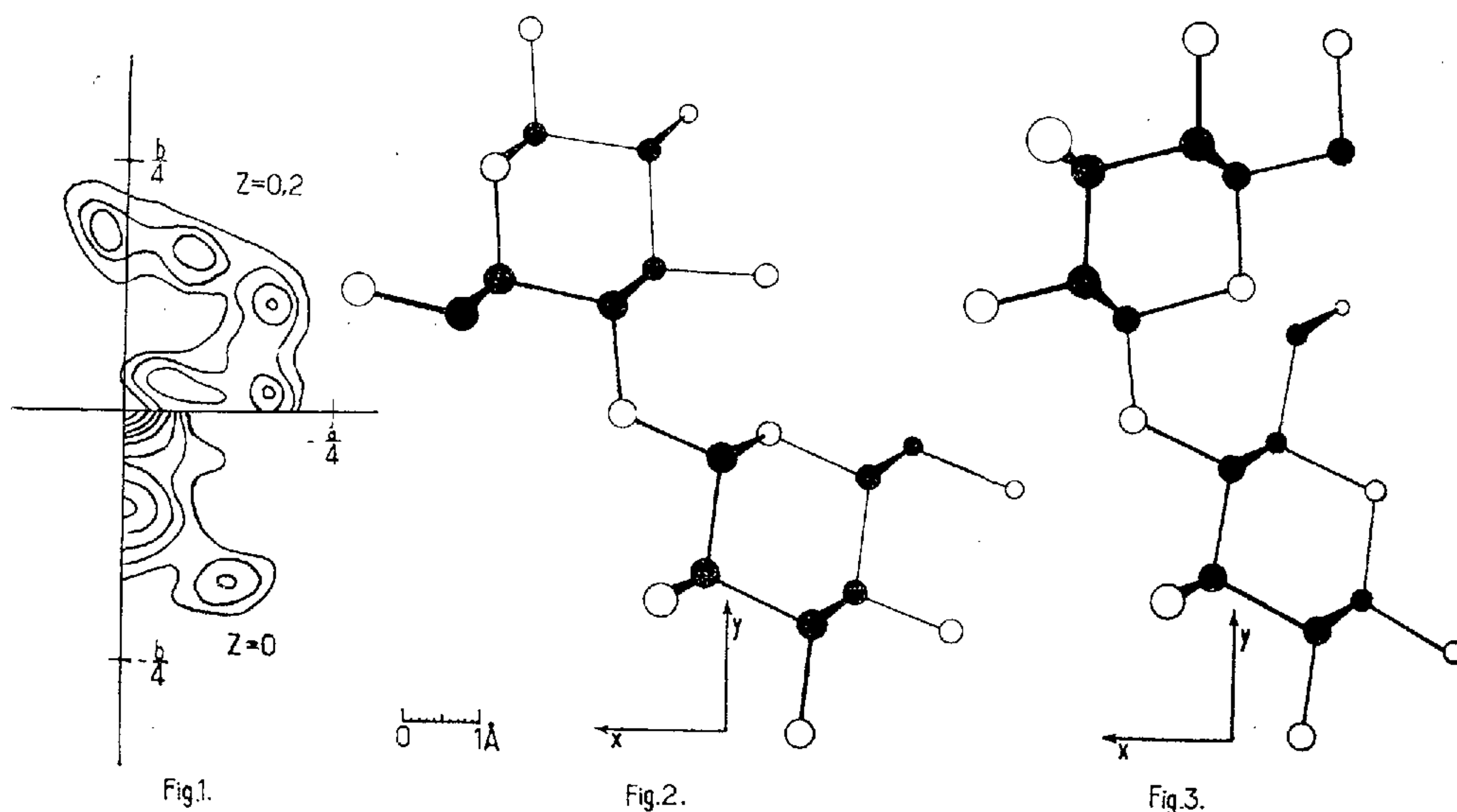


Fig. 1. — Fonction de Patterson. Sections à $z = 0$ et $z = 0,2$. Les deux assemblages de pics doivent être multipliés par l'opérateur de symétrie $2/m$.

Fig. 2 et 3. — Les deux configurations moléculaires compatibles avec la figure 1. Les cercles noir représentent les atomes de carbone et les cercles blancs représentent les atomes d'oxygène. (Les trois figures sont à la même échelle).

Le facteur de structure du plan (111) est très élevé (un tiers environ de $|F(000)|$); il est donc nécessaire qu'une grande proportion des atomes se trouve sur ou très près de ce plan. Le plan moyen des deux modèles coïncide avec le plan (111) dont l'équidistance est égale à 4,36 Å. Alors que la molécule représentée par la figure 2 a une épaisseur de 1,2 Å environ, celle de la molécule de la figure 3 est égale à 2,3 Å environ. Cette considération favorise

---

([5]) L'orientation mutuelle des deux anneaux ainsi fixée, il reste à préciser la position des deux oxygènes des fonctions alcool primaires. Nous les avons placés dans les figures 2 et 3 d'après les dessins de Hermans ([7]).

beaucoup le modèle de la figure 2 dont le |F(111)| calculé sera beaucoup plus élevé.

De plus la longueur de la molécule de la figure 3 est de 9,5 Å environ alors que celle de la figure 2 est de 10,2 Å environ. Rappelons que la distance de répétition de l'unité monomère dans la cellulose est 10,3 Å et qu'il est fort possible que la configuration du cellobiose dans le cristal et celle de l'unité de cellobiose dans la cellulose soient les mêmes.

Au stade actuel du travail, ces considérations qualitatives conduisent à préférer la configuration de la figure 2 à celle de la figure 3.

Notons que les deux structures moléculaires diffèrent sensiblement de celle de l'unité monomère dans la cellulose native, d'après Meyer et Misch ([6]). Par contre la configuration de la figure 2 se retrouve dans le modèle de la chaîne cellulosique proposé par Hermans ([7]), et qui semble exister réellement dans la cellulose mercerisée ([8]).

GÉOLOGIE. — *Présence dans le Dahra (Algérie occidentale) d'une série de passage du Crétacé à l'Éocène.* Note de MM. **Robert Laffitte** et **Jean Magné**, présentée par M. Charles Jacob.

Présence dans le Dahra d'une série stratigraphique continue du Sénonien à l'Éocène, datée par les Foraminifères.

Tous les terrains antémiocènes du Dahra furent attribués autrefois par Brives au Crétacé supérieur ([1]). Il en détacha ultérieurement ([2]), en les attribuant au Medjanien, les argiles et quartzites que nous savons aujourd'hui être en majeure partie de l'Oligocène ([3]), mais l'Éocène inférieur n'a jamais été signalé dans cette région.

Dans la zone limite, comprise entre les plateaux néogènes du Dahra occidental et la zone des affleurements du Nummulitique supérieur de la partie orientale de ce massif, un anticlinal montre, sous les terrains oligocènes et miocènes, la série ci-dessous.

([6]) *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 232.

([7]) *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, Elsevier, Publishing Co. Inc., 1949, p. 13.

([8]) Th. Pepitpas, Communication au Congrès international de Cristallographie, Paris, 1954 (*voir* résumé, p. 31).

([1]) *Bull. Serv. Carte géol. Alg.*, 2e série, n° 2, 1897.

([2]) *Carte géol. de l'Algérie au* 1/50 000e. *Feuille Warnier*, 1908, et *Feuille Cavaignac*, 1923.

([3]) J. Flandrin, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 19, 1948.

1. Au cœur de l'anticlinal, le long de la vallée de l'Oued bou Aïdane, visibles sur une épaisseur d'environ 200 m, des alternances d'argiles, de marnes, de petits bancs calcaires (1 à 10 cm) et de minces bancs d'argile limonitique de 0,1 à 5 cm (dont la teneur en fer peut atteindre 24,1 %) constituent des affleurements gris à lie-de-vin, contrastant avec tous les autres terrains. Les argiles et les bancs ocracés sont azoïques, mais à la surface des bancs calcaires nous avons observé les Foraminifères suivants : *Globotruncana fornicata* P., *G. conica* W., *G. arca* Cush., *G.* cf *G. stuarti* de Lap., *Gumbelina excolata* Cush., *G. globulosa* Ehr., *G. plummeræ* Loet., *Globigerina* sp., qui indiquent un âge campanien pour ces séries, malgré le faciès inhabituel à ce niveau.

2. Des alternances de marnes et de calcaires gris ou blanchâtres, sur environ 100 m, nous ont fourni, en plus de débris d'Inocérames et d'Échinides, la plupart des espèces de Rosalines et de Gumbelines de l'assise sous-jacente, avec en plus : *Globotruncana linnei* d'Orb., *G. calcarata* C., *G.* aff. *G. lamellosa* Sigal, *G. elevata* Brotzen, *Globorotalites micheliana* d'Orb., *Gumbelina striata* Ehrenberg, *Ventilabrella eggeri* C., *Biglobigerinella algeriana* Ten Dam et Sigal, *Bulimina limbata* White, *Cibicides florealis* White, *Nonionella robusta* Plummer, *Allomorphina cretacea* Reuss, *Rzehakina epigona* var. *lata* C. et J. Cette liste prouve que l'on atteint là le Maestrichtien inférieur (au sens classique en France, mais considéré par certains comme constituant le Campanien supérieur).

3. Des marnes noires, des calcaires marneux, souvent à débit schisteux, surmontent les assises précédentes. Épaisses d'environ 100 m, elles n'ont fourni qu'une faune pauvre : quelques *Rzehakina epigona* var. *lata*, *Glomospira* cf. *charoides* J. et P. et *Ammodiscus* sp., ce genre, d'âge encore Crétacé supérieur, se rencontre fréquemment en Algérie dans le sommet du Maestrichtien. Les passages progressifs aux termes de la série dans laquelle cette formation est interstratifiée, permettent de confirmer son attribution au Crétacé supérieur (Maestrichtien ou Danien).

4. Ces séries marneuses sont surmontées en continuité de sédimentation par des calcaires gris à patine jaune ou crême, avec débits un peu marneux, à très rares silex. Épais d'environ 80 m, ces calcaires forment la crête allongée qui s'étend du marabout de Si Abd-el-Kader-mta-Younès, juste au-dessus du Guelta, vers le Sud-Ouest sur environ 2 km. Ils ont fourni une riche faune pélagique : *Globigerina pseudobulloides* P., *G. triloculinoides* P., *G. soldadoensis* Br. (souvent abondante), *G.* cf. *G. gravelli* Br., *G.* sp., *Globorotalia acuta* T., G. *crassata* var. *densa* Cush., *G. velascoensis* C., *G.* cf. *G. aragonensis* Nut., type et var. *caucasica* Glaes. L'ensemble de ces fossiles situe avec précision les calcaires en question à la limite du Paléocène (Montien-Thanétien) et de l'Éocène inférieur *s. s.* (Londinien ou Yprésien *auct.*).

5. Les séries précédentes sont recouvertes en discordance par l'Oligocène ou, localement vers l'Est, par le Miocène.

Les terrains du Crétacé supérieur du Dahra, jusqu'ici mal caractérisés paléontologiquement, ont fourni une faune de Foraminifères qui permet notamment d'attribuer au Campanien un faciès limonitique inconnu à ce niveau jusqu'à ce jour et dont la signification paléogéographique reste incertaine. Peut-être faut-il y voir l'indication de l'existence d'une zone émergée plus au Nord.

Au-dessus de ces niveaux une faune pauvre s'observe au Maestrichtien qui passe en continuité de sédimentation au Paléocène et peut-être même à l'Éocène inférieur, inconnus dans toute cette région jusqu'à aujourd'hui.

Mais la présence de ces niveaux est à rapprocher des découvertes récentes de G. Busson et l'un de nous dans la région de Gouraya, située plus à l'Est, découvertes qui modifient radicalement les conceptions admises sur la paléogéographie de l'Éocène algérien.

PÉDOLOGIE. — *Action de techniques d'extraction des oxydes de fer libres dans les sols sur certains produits ferrugineux*. Note (*) de M. **Olivier Robichet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour extraire spécifiquement les oxydes de fer libres dans les sols. Or, les résultats obtenus peuvent différer considérablement suivant les méthodes utilisées. Il était donc intéressant d'étudier le comportement d'échantillons contenant des oxydes ou hydroxydes de fer, aussi bien définis que possible, vis-à-vis de certaines méthodes usuelles. Celles-ci reposent sur les principes suivants :

a. Dissolution par un acide organique et complexage du fer en solution tamponnée ou non [exemple : méthode de O. Tamm [1] qui utilise un tampon oxalique de pH 3,2];

b. Réduction puis mise ou maintien du fer en solution en milieu acide avec ou sans complexage, tel que : réduction par SH_2, le sulfure formé étant solubilisé par HCl [méthode de M. Drosdoff et E. Truog [2]]; réduction par H naissant et complexage par action d'une solution oxalique de pH 3,7 sur Mg [méthode C. D. Jeffries [3]]; réduction par $S_2O_4Na_2$ et mise en solution par HCl [méthode de B. C. Deb [4] — E. Galabutskaya et R. Govorova [5]].

La liste des substances traitées figure dans le tableau ci-après.

Si l'on considère les quantités de fer extrait au cours d'un premier traitement, on constate qu'en général la méthode de Drosdoff et Truog se montre la plus efficace, suivie de près par celles de Jeffries et de Deb. Celle de Tamm est la moins active. Notons par ailleurs qu'en général si l'on répète les extractions on constate que, contrairement à celle de Deb, avec les méthodes de Jeffries et de Drosdoff et Truog, les quantités extraites tendent très rapidement vers une limite sans cependant solubiliser la totalité du fer. Ceci a pour conséquence, dès le second traitement, une atténuation, voire même une inversion des différences apparaissant entre les

(*) Séance du 14 mars 1955.

[1] *Meed. fr. Statens Skogsförsöksanstalt*, 19, 1922, p. 387-404.

[2] *J. Amer. Soc. Agr.*, 27, 1935, p. 312-317.

[3] *Soil Sc. Soc. Proc.*, 11, 1946, p. 211-212.

[4] *J. Soil Sc.*, Oxford, 1, 1950, p. 212-220.

[5] *Min. Suir.*, 9, 1934, n° 4, p. 27.

résultats initiaux. Il faut enfin considérer l'efficacité en fonction de la nature du produit traité. D'une façon générale la méthode de Deb extrait relativement peu de fer des échantillons où cet élément est engagé dans une combinaison avec SiO_2 ou CO_2 telle que les chlorites et la sidérose. Cela signifie que cette méthode est plus spécifique que celles avec lesquelles elle a été comparée. Outre cette qualité la méthode de Deb est d'une efficacité suffisante, une quantité importante des oxydes de fer paraissant dissous en deux traitements si l'on se place dans les conditions opératoires convenables ([6]). Par contre, la méthode de Tamm, la plus ancienne d'ailleurs, se montre de peu de valeur tant du point de vue de son efficacité que de sa spécificité.

Action de diverses méthodes d'extration des oxydes de fer sur certains produits ferrifères.

Nature des produits (broyés à ≦ 0,2 mm) (prises d'essais = 100 mg).	Teneur en fer total de l'échantillon (Fe_2O_3 %).	Fer extrait en % de la teneur de l'échantillon en Fe_2O_3. En première extraction. Tamm.	Jeffries.	Drosdoff et Truog.	Deb.	Total des deux extractions. Tamm.	Jeffries.	Drosdoff et Truog.	Deb.
Minerai de fer (Stilpnosidérite, gœthite, calcite)	38,0	0,4	32,9	35,5	51,6	1,3	38,9	40,4	71,6
Minerai de fer (Stilpnosidérite, gœthite, calcite, quartz)	65,2	6,1	62,6	61,2	54,9	6,8	74,4	71,5	70,2
Gœthite, limonite	92,0	0,1	55,0	57,1	66,1	0,2	56,6	66,8	85,2
Sidérose, chlorite	55,6	4,9	66,5	99,8	2,9	9,4	77,1	99,8	5,4
Hématite de Waban (Terre-Neuve)	84,8	1,6	50,1	20,8	22,0	2,6	62,4	24,5	33,6
Hématite rouge très fine	70,4	0,2	66,8	83,0	88,0	0,3	67,9	93,0	97,9
Hydrodyxe de fer synthétique. Frais	75,0	–	95,2	98,7	95,8	–	96,4	100,0	100,0
Hydrodyxe de fer synthétique. Vieilli	93,5	–	80,5	97,0	87,0	–	83,2	98,2	97,3
Mélange d'hydroxydes de Fe et Al synthétiques. Frais	37,6	42,0	93,1	99,4	92,4	43,0	94,3	100,0	100,0
Mélange d'hydroxydes de Fe et Al synthétiques. Vieilli	41,0	10,7	87,1	95,5	87,1	16,5	87,5	97,5	96,0

BOTANIQUE. — *Sur les pièces florales pluriramées : calices à sépalules, méristémonie, pétalostèmes, obdiplostémonie.* Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

1. Le calice des Mélastomacées (*fig.* 1 à 5), que j'ai pu étudier au laboratoire d'Adiopodoumé (Côte-d'Ivoire), est porté, en même temps que les pétales et les étamines, par une *coupe florale* (conceptacle), qui ne résulte pas de l'« union des trois verticilles externes », comme le pensait van

([6]) O. Robichet, Mémoire à paraître dans *Ann. Agron.*

Tieghem, car il est comparable, anatomiquement, non à un système de feuilles, mais à la partie extra-médullaire du pédoncule floral : chez *Dissotis rotundifolia*, il contient en effet deux réseaux vasculaires concentriques, l'un interne (principal), l'autre externe (accessoire), qui à la base sont en continuité avec les deux appareils vasculaires de la partie extra-médullaire du pédoncule, l'un interne (cordons péri-médullaires normaux), l'autre externe (quatre cordons supplémentaires corticaux, qui garnissent les quatre angles de cet axe, et dont on ne retrouve pas l'équivalent dans les feuilles). Admettant que, dans les tiges, seule la moelle est strictement caulinaire (¹), et que tout le reste est un « péricaulome », c'est-à-dire un manteau chargé d'engendrer les feuilles, nous dirons que la coupe florale des Mélastomacées est constituée par le péricaulome générateur des sépales, des pétales et des étamines.

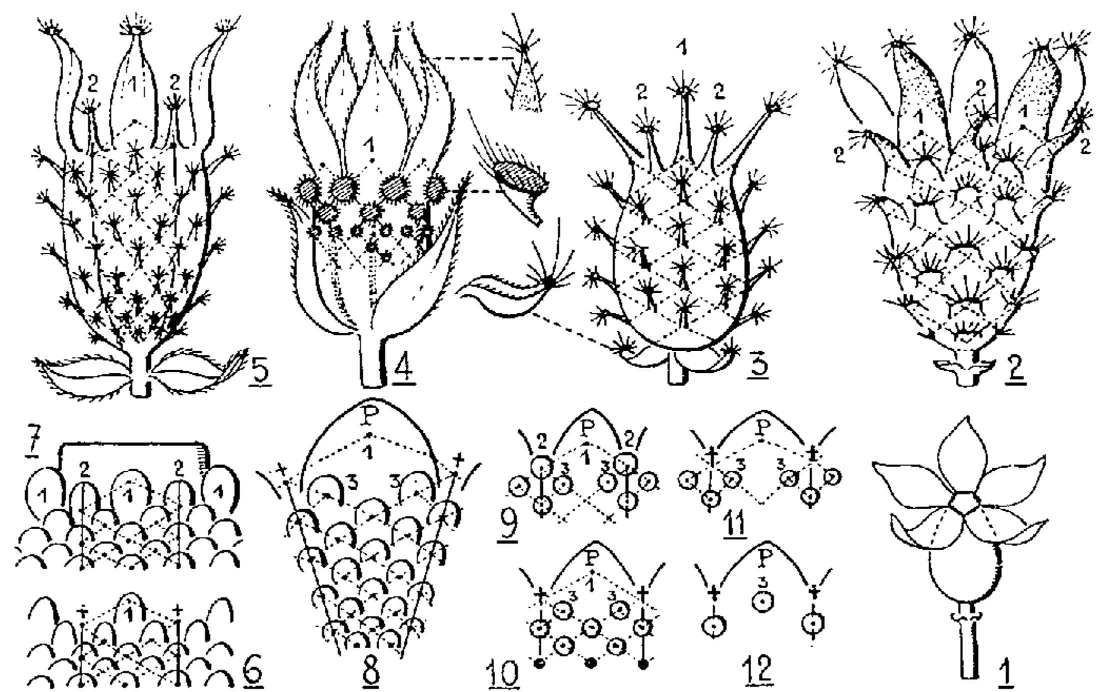


Fig. 1 à 12. — Pièces florales pluriramées. Calices de Mélastomacées (d'après nature) : *Dissotis amplexicaule* (1), *Dissotis grandiflora* (2), *Osbeckia*, sp., peut-être *liberica*, avec l'une des feuilles du pédoncule (3), *Dissotis Brazzæi*, avec le sommet d'un sépale, et l'un des sépalules (4), *Dissotis rotundifolia* (5). Androcées à pièces staminales pluriramées, en voie de développement : *Hibbertia grossulariæfolia* (6; Dilléniacée; d'après Payer, Organogénie, pl. 51, fig. 9), et *Capparis spinosa* (7; d'après *id.*, 41-11). Pétalostèmes de Rosacées (schémas) : *Rosa* (8; d'après le diagramme d'Eichler), *Agrimonia eupatoria* (9; pétalostème encore incomplètement développé; d'après Payer, 101-24), *Spiræa hypericifolia* (10; d'après le diagramme d'Eichler). Pétalostèmes obdiplostémones de Géraniacées (schémas) : *Monsonia ovata* (11; d'après Payer, 13-28) et *Geranium* (12).

D'autre part, tandis que ce calice, chez certaines espèces (*fig.* 1), est formé simplement de 5S normaux, chez beaucoup d'autres il comporte en outre un système de *sépalules*, qui garnissent la face externe de la coupe florale, soit sur toute son étendue (*fig.* 2, 3 et 5), soit seulement dans sa partie supérieure (*fig.* 4), et qui sont morphologiquement semblables aux sépales (*fig.* 2), ou du moins à l'apex de ceux-ci (plateau cilié, qu'on retrouve aussi parfois au sommet des feuilles du pédoncule, *fig.* 3, 4 et 5).

(¹) *Cf.* R. Buvat, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 13, 1952, p. 284.

Ces sépalules sont disposés en dix rangées longitudinaires définies : cinq primaires, sous les sépales, et cinq secondaires, intersépalaires (*fig.* 2 et 3), auxquelles s'ajoutent, chez certaines espèces, dix rangées tertiaires, intercalées entre les précédentes (*fig.* 4 et 5); ils sont en outre disposés en quinconce, c'est-à-dire aux nœuds d'un réseau à mailles losangiques. On ne peut les interpréter en disant qu'ils représentent plusieurs verticilles successifs de sépales, car : *a.* chez *Dissotis rotundifolia*, leur vascularisation est tributaire, dans la coupe florale, du seul réseau vasculaire externe, et non du réseau interne, comme celle des sépales proprement dits; *b.* d'après la figure 4, leur développement s'effectue presque certainement en ordre basipète, ce qui est possible pour des folioles sur un rachis foliaire, non pour des feuilles (ou des sépales) sur un axe. Nous dirons donc qu'il s'agit d'espèces de « folioles des sépales » nées, non pas sur ceux-ci, mais sur le péricaulome qui les porte. Tout péricaulome se subdivise normalement en territoires, ou « péricaules », qui engendrent chacun une feuille unique; ici, en plus de cette feuille primaire (sépale), ils produisent, en ordre basipète, des feuilles secondaires (sépalules) : l'ensemble de chaque péricaule, de sa feuille primaire et de ses feuilles secondaires constitue, malgré les apparences, une pièce florale *unique*, mais qui est une *pièce florale pluriramée*. Ce qui nous ramène peut-être à des structures archaïques, par exemple celle du *Lepidostrobus*, où chaque péricaule porte les six rames (trois stériles et trois fertiles) d'un complexe foliaire ou « phyllomie » ([2]).

2. La notion de *pièce pluriramée* peut servir à l'interprétation :

a. des autres *calices à sépalules* (Fraisier, etc.);

b. des *androcées méristémones*, dans lesquels des coussinets (péricaules staminogènes, d'abord séparés (*Hibbertia*, *fig.* 6), ou d'emblée réunis en un anneau staminal continu (*Capparis*, *fig.* 7), engendrent de multiples étamines, souvent disposées comme les sépales et sépalules des Mélastomacées (y compris l'ordre basipète) : ils semblent formés d'un nombre limité (4 chez *Capparis*, 5 chez *Hibbertia*) de *pièces staminales pluriramées*;

c. des *pétalostèmes*, complexes qui, formés de P et E, ont chacun la valeur d'une pièce unique : ceux des Rosacées sont des pièces staminales pluriramées, dans lesquelles l'étamine primaire est changée en pétale (P), et la première étamine de chaque rangée secondaire, tantôt présente (*fig.* 9), tantôt virtuelle (*fig.* 8 et 10);

d. des *androcées obdiplostémones*, dont j'ai montré, dans deux Notes précédentes ([3]) (relatives aux g. *Manotes*, *Heisteria* et *Carica*), qu'ils appatiennent à un système de pétalostèmes. Chez les Connaracées (*Manotes*), Géraniacées, Saxifragacées, etc., ces pétalostèmes sont comparables à

([2]) *Voir* M. Chadefaud, *Revue scientifique*, 87, 1949, p. 89-112.

([3]) *Voir* M. Chadefaud, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1673; 240, 1955, p. 340.

ceux des Rosacées, mais avec réduction aux pétales, à la seconde étamine de chaque rangée secondaire (la trace vasculaire de la première existe encore chez diverses espèces), et la première de chaque rangée tertiaire. Les étamines II des rangées secondaires sont les étamines internes, épisépales : chez les *Manotes* et *Heisteria*, on constate ([3]) que chacune d'elles appartient tout entière à l'un des pétalostèmes entre lesquels elle s'intercale, et non en commun à tous les deux. Les étamines I des rangées tertiaires donnent, pour chaque P, deux étamines externes, épipétales, parfois encore distinctes (*Monsonia*, *fig.* 11), bien plus souvent condensées en une seule (*Geranium*, *fig.* 12).

BOTANIQUE. — *Étude microcalorimétrique de l'accélération de la germination des graines traitées aux ultrasons.* Note de MM. **René Guy Busnel** et **Georges Obolensky**, présentée par M. Raoul Combes.

Les ultrasons accélèrent la germination : cette accélération se manifeste notablement, du point de vue énergie thermique, 10 h après le début des mesures, et peut atteindre des différences très notables après 30 h. A puissance égale, la longueur d'onde ultrasonore semble être indépendante du phénomène.

Nous avons antérieurement montré ([1]) que l'accélération de la croissance des graines d'orges soumises aux ultrasons (u. s.) semblait liée étroitement à une modification de la perméabilité des membranes des enveloppes.

L'étude de la germination avait été entreprise par diverses méthodes, notamment le pourcentage de germination, sa vitesse, la teneur en eau, la rapidité d'absorption de ^{32}P; toutefois, si les analyses effectuées sur un grand nombre de cas permettant le calcul statistique avait bien révélé que les u. s. avaient une action déterminée, il restait encore à démontrer, à l'aide d'une mesure physiologique rigoureuse, que les différences observées entre les graines traitées et les graines non traitées reposaient bien sur des processus métaboliques.

C'est pourquoi nous avons envisagé de mesurer les quantités de chaleur dégagées par la germination. A cet effet, nous avons eu recours à l'enregistreur microcalorimétrique du Professeur E. Calvet. Nous avons pu ainsi comparer les courbes représentant la cinétique de la thermogénèse dans le cas des graines traitées et non traitées aux ultrasons.

Nous avons utilisé des graines d'orge de la variété *Fréja*, traitées comme précédemment à l'aide de générateurs à ultrasons émettant des fréquences de 960, 720, 80 kHz, avec des intensités de 2 à 5 W/cm^2.

([1]) R. G. Busnel et G. Obolensky, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 777.

Les traitements ont été chaque fois effectués sur 200 graines et les mesures microcalorimétriques effectuées sur 1 g de graines avec 1 cm³ d'eau.

Nous reproduisons ci-dessous les courbes obtenues respectivement avec des graines traitées aux fréquences de 720 et 80 kHz, avec, dans chaque cas, la courbe témoin fournie par des graines non traitées.

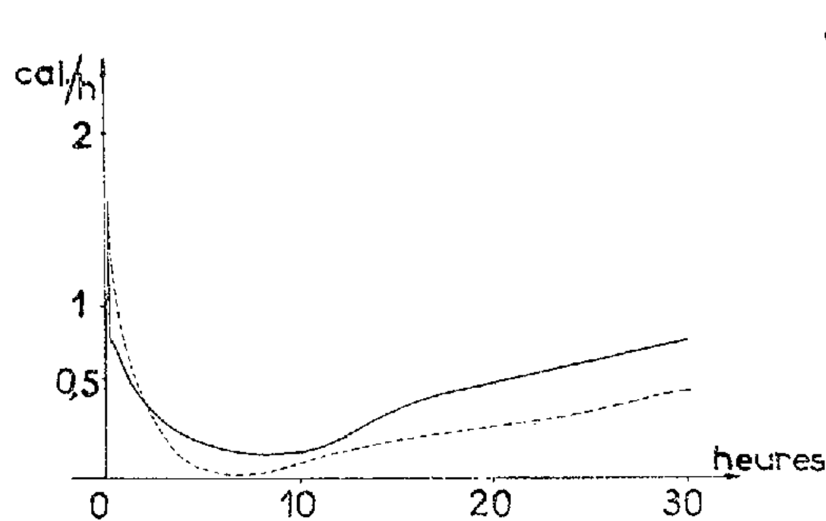


Fig. 1.

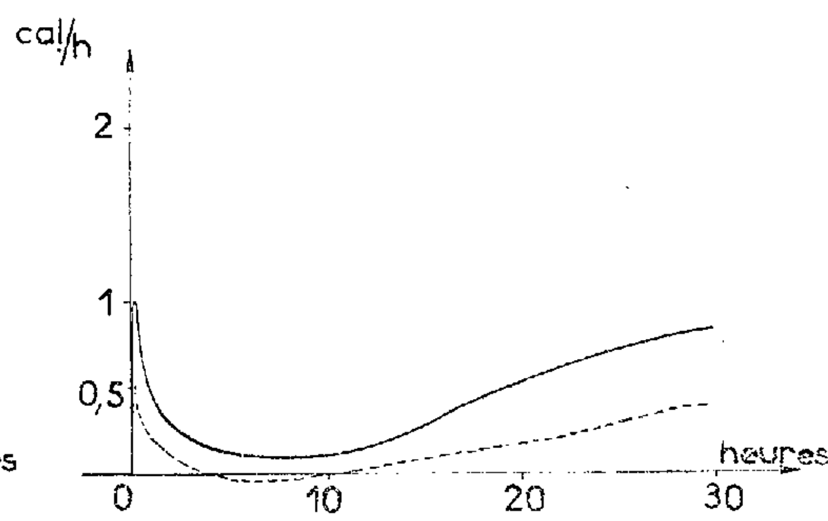


Fig. 2.

Les valeurs de la thermogénèse déduites de ces courbes sont les suivantes :

Premier exemple :

Traitement : 80 kHz, 4 W/cm², 15 m.

Quantité de chaleur enregistrée, exprimée en calories :

Traitement : 2,5 pour 10 h; 5,63 pour 20 h; 12,15 pour 30 h (trait plein);

Témoin : 2,42 pour 10 h; 4,25 pour 20 h; 8,10 pour 30 h (trait pointillé).

Deuxième exemple :

Traitement : 720 kHz, 3,5 W/cm², 10 m (mise en germination des graines cinq semaines après le traitement).

Quantité de chaleur enregistrée, exprimée en calories :

Traité : 2,5 pour 10 h; 5,05 pour 20 h; 12,2 pour 30 h (trait plein);

Témoin : 0,5 pour 10 h; 0,85 pour 20 h; 2,82 pour 30 h (trait pointillé).

Les deux courbes montrent que la durée de la thermogénèse physicochimique, caractérisée par la première pointe exothermique, est diminuée dans le cas des graines traitées et que le phénomène passe alors presque instantanément de la phase physicochimique à la phase de thermogénèse biologique, la deuxième phase pouvant même se superposer à la phase physicochimique.

En outre, l'examen de nombreuses courbes obtenues avec des graines traitées avec des fréquences ultrasonores très différentes montre que le phénomène d'accélération de l'action biologique se retrouve dans tous les cas. Le phénomène paraît donc partiellement indépendant de la longueur d'onde dans les limites de nos études actuelles.

Enfin, comme d'autre part l'effet de l'accélération de cette action biologique des ultrasons se manifeste notamment plusieurs semaines et même

plusieurs mois après le traitement des graines, ces faits confirment notre hypothèse que le mécanisme d'action des ultrasons semble surtout lié à des processus de dissociations mécaniques des téguments, en favorisant la pénétration de l'eau. Il restera à déterminer si ces actions mécaniques n'ont pas de retentissement sur les osides à chaîne longue, ce qui pourrait également faciliter le déclenchement des processus germinatifs.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *L'uniformité des Cadres géographiques oubanguiens et sa répercussion sur la végétation.* Note de M. **Roger Sillans**, présentée par M. Roger Heim.

Ce qui frappe, dans l'étude des cadres géographiques oubanguiens, c'est ce caractère d'*uniformité relative* qui caractérise chacun des trois facteurs conditionnant la répartition de la végétation : l'altitude, la pluviosité et la température.

1. *L'altitude.* — La monotonie des formes du vieux continent africain est remarquablement représentée en Afrique Centrale par le vaste plateau ondulé qui, reliant les cuvettes tchadiennes et congolaises, traduit l'uniformité du relief oubanguien. En effet, seuls, en bordure, les massifs du Fertit à l'Est, et de Yadé à l'Ouest, rompent brusquement la monotonie de cette pénéplaine dont l'altitude ne varie guère qu'entre 650 et 850 m.

2. *La pluviosité.* — L'étude de la pluviométrie nous montre que dans l'ensemble, les précipitations sont assez bien réparties sur la presque totalité du territoire oubanguien (1). C'est ainsi que les hauteurs de pluies moyennes annuelles sont respectivement les suivantes pour chacune des aires climatiques oubanguiennes :

	Saison	
Climats et sous-climats.	des pluies.	sèche.
Congolais septentrional (2)	1520,2	229
Oubanguien	1515,7	175,2
Soudano-oubanguien	1500,8	149
Soudano-guinéen	1213,4	137,4

Les variations d'un climat à l'autre sont peu sensibles, même compte tenu de la pluviométrie du sous-climat soudano-guinéen dont les chiffres sont légèrement influencés par les précipitations moins importantes de la limite Nord de cette aire climatique.

(1) Bien entendu nous ne tenons pas compte de l'aire climatique soudano-sahélienne (région de Birao) qui ne fait pas géographiquement partie du territoire de l'Oubangui-Chari.
(2) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 452.

3. *La température.* — L'étude des cotes thermiques nous montre de son côté, que les températures moyennes mensuelles varient peu d'un bout à l'autre du territoire oubanguien. Ainsi, ces températures sont respectivement les suivantes pour chacune des aires climatiques :

Climats et sous-climats.	Saison des pluies.	Saison sèche.
Congolais septentrional ([3])	–	–
Oubanguien	25,2	25,6
Soudano-oubanguien	24,9	25,8
Soudano-guinéen	27	27

Si les écarts moyens mensuels sont minimes d'une aire climatique à l'autre, nous constatons qu'il en est de même pour les écarts moyens annuels ([4]).

La répercussion sur la végétation, de cette uniformité de cadres, peut se résumer ainsi : *à l'uniformité des facteurs géographiques correspond une uniformité de la végétation*, car si l'on excepte les formations ombrophiles du Sud, les espèces sont sensiblement les mêmes sur toute l'étendue du territoire oubanguien. En effet :

a. L'uniformité du relief se traduit par un nombre très restreint d'espèces orophiles ou suborophiles qui semblent devoir se localiser au Nord-Ouest, dans le massif de Yadé et ses environs immédiats. Nous ne retiendrons guère que *Helichrysum Humberti* Sillans, *Dolichos Lelyi* Hutch., *Hibiscus shirensis* Sprague var. *bocarangensis* Bak. f., *Dryopteris athamantica* (Kze) O. Kze ([5]).

b. L'uniformité des précipitations et des températures se traduit de son côté par un nombre très restreint d'espèces xérophiles qui se cantonnent d'ailleurs dans les régions septentrionales voisines du Tchad. Sans prétendre les avoir toutes dénombrées, nous ne pouvons cependant citer avec certitude que *Celtis integrifolia* Lam. et *Ziziphus mauritiaca* Lam.; certaines espèces comme *Rhus incana* Mill. var. *oubanguiensis* Aubr., *Kaempferia æthiopica* Bth., *Tamarindus indica* L. et *Khaya senegalensis* Juss., étant, en effet, bien plus des plantes à affinités xérophitiques que des espèces xérophiles proprement dites.

Seules de petites aires bien localisées, à végétation spéciale, rompent, pour une faible part, ce caractère d'uniformité. C'est ainsi que les *Kaga*

([3]) Ne disposant que des données de Bangassou, nous ne pouvons les considérer comme suffisantes pour caractériser le sous-climat congolais septentrional.

([4]) L'amplitude thermique moyenne annuelle oscille autour de 1,8 (congolais-septentrional); 2,9 (oubanguien); 4,2 (soudano-oubanguien); 4,6 (soudano-guinéen).

([5]) Il est cependant probable que des prospections ultérieures feront apparaître d'autres espèces.

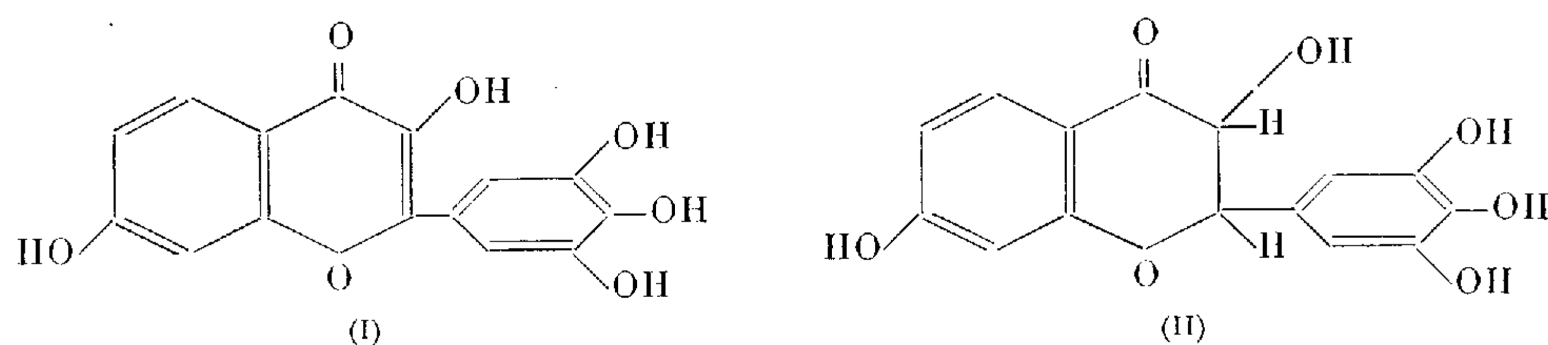
et *Lakéré*, certaines zones le long de l'Oubangui et de quelques rivières larges, les vallées, les rebords de plateaux et les lisières des formations ombrophiles du Sud, constituent autant de microclimats où l'action de certains facteurs climatiques ([6]) intervient dans une large mesure.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les constituants flavoniques du févier* (Gleditschia triacanthos). Note (*) de Mlle **Michèle Chadenson**, Mme **Lucie Molho-Lacroix**, MM. **Darius Molho** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

En partant d'extraits éthérés du cœur de févier, il nous a été possible d'isoler deux constituants flavoniques : la fustine et la fisétine qui n'avaient pas jusqu'ici été rencontrés dans la famille des césalpiniées.

Après avoir extrait la robinétine (I) du bois de robinier (*Robinia pseudoacacia*), Brass et Kranz ([1]) ont trouvé le même flavonol dans une espèce de févier (*Gleditschia monosperma*) que l'on rencontre dans certaines régions de l'Allemagne du Sud. Frappés par la magnifique fluorescence jaune que présente, en lumière de Wood, le cœur du bois d'une autre espèce de févier (*Gleditschia triacanthos*), nous avons procédé à l'isolement des pigments de cette plante, assez commune en France, de la façon suivante :

L'extrait éthéré obtenu par épuisement à froid de 1 kg de poudre de ce bois est lavé au benzène puis recristallisé dans l'eau chaude ou dans l'acide acétique dilué. Il apparaît ainsi des cristaux blancs fondant à 248° ([2]) (produit A), rendement : 3-4 g en moyenne. Par concentration des eaux-mères, il est possible de récupérer tout d'abord une fraction supplémentaire de produit A, puis des traces d'une substance (produit B) colorée en jaune et fondant à 345° après recristallisation dans l'alcool aqueux.



Le produit A n'est pas fluorescent; son spectre (maximum à 230, 280 et

([6]) Comme l'humidité atmosphérique, les vents, l'évaporation, etc. dont l'action sur la végétation oubanguienne n'est que locale.

(*) Séance du 14 mars 1955.

([1]) *Ann. Chem.*, **499**, 1932, p. 175.

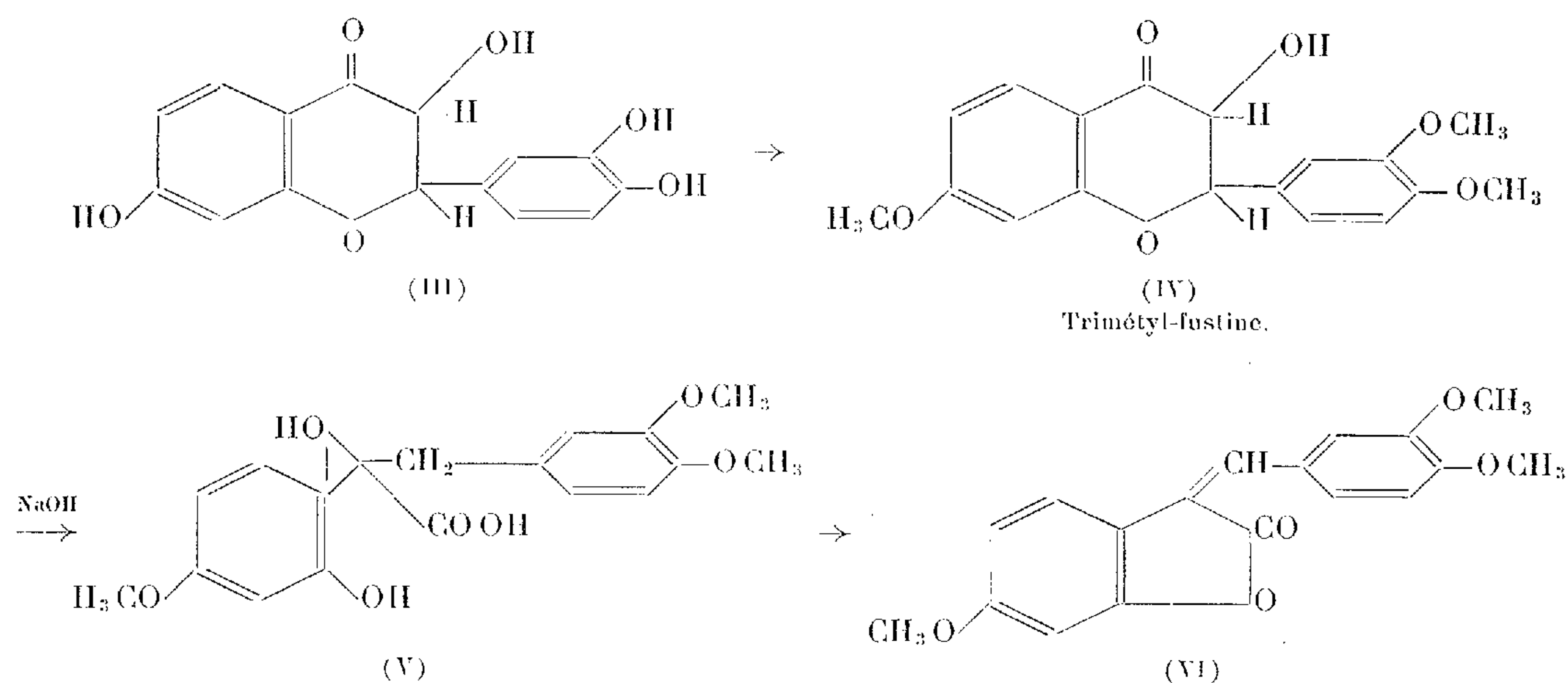
([2]) Point de fusion et décomposition instantanées pris au bloc Maquenne.

310 mμ) est presque identique à celui de la dihydrorobinétine (II) récemment trouvée par Freudenberg et Hartmann ([3]) dans le cœur de robinier, mais son poids moléculaire (290,9 au micro-Rast) est plus faible.

La structure de ce composé a pu être déterminée : *a*. grâce à une microfusion alcaline ([4]) qui aboutit à de l'acide protocatéchique et à de la résorcine; *b*. grâce à sa dégradation après méthylation en (diméthoxy-3'.4' benzal)-3 méthoxy-6 coumaranone-1.2 (VI), selon une technique préconisée par Oyamada ([5]). Ce même composé (VI) a d'ailleurs été obtenu au laboratoire suivant des méthodes connues ([6]), ([7]), ([8]), ([9]) (F 193°), en particulier par condensation de l'acide diméthoxy-3.4 phényl-pyruvique avec l'éther monométhylé de la résorcine (point de fusion mélangé non abaissé). Analyse : calculé %, C 69,22; H 5,16; trouvé %, C 69,00; H 5,16.

On peut en déduire que le produit A est identique à la fustine, $C_{15}H_{12}O_6$ (III) F 248° et cette affirmation est confirmée par l'ensemble des caractères chimiques de ce composé. Analyse : calculé %, C 62,50; H 4,20; trouvé %, C 61,50; H 4,36.

Le mécanisme suivant rend compte des dégradations observées :



Le produit B, extrait des eaux-mères de cristallisation de la fustine, est responsable de la fluorescence jaune intense que présente le cœur de févier à

([3]) *Ann. Chem.*, 587, 1954, p. 207-212.

([4]) Mlle A. Maurice et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 369.

([5]) *Ann.*, 538, 1939, p. 55.

([6]) J. Coillard, H. Pachéco, D. Molho et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1890.

([7]) D. Molho, J. Coillard et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1397.

([8]) D. Molho et J. Coillard, Conférence au Congrès de Zürich, juillet 1955.

([9]) J. Gripenberg et coll., *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 734-737.

la lumière de Wood. Il a pu être identifié à la fisétine $C_{15}H_{10}O_6$ grâce à ses propriétés : F 345°, maximum dans l'ultraviolet à 250, 320 et 370 mμ et à son analyse : calculé %, C 62,94; H 3,52; trouvé %, C 62,64; H 3,69; dérivé tétraacétylé $C_{23}H_{18}O_{10}$ F 207°; calculé %, C 60,79; H 3,99; trouvé %, C 61,43; H 4,32.

Notons pour terminer que la fustine peut se transformer aisément en fisétine par transfert d'hydrogène. Ce couple de composés n'avait été rencontré jusqu'à présent que dans la famille des Térébinthacées, par Schmid ([10]) dans Rhus cotinus, par Perkin ([11]) dans Rhus rhodanthema et par Oyamada ([5]) dans Rhus succedanea; c'est la première fois qu'il nous est donné de montrer sa présence ailleurs que chez les Térébinthacées, à savoir dans la famille des Césalpiniées.

PHYSIOLOGIE. — *Relations entre l'utilisation des glucides de structure et l'ossification.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Le D-lyxose, le mannose, le mélibiose, le raffinose favorisent, chez le Rat, l'utilisation du Ca, se rangeant ainsi parmi les glucides de structure. C'est en qualité de précurseurs du glycocolle que les glucides de structure interviendraient dans l'ossification.

C'est en partant de l'hypothèse d'une perturbation, chez la Ratte allaitante, du métabolisme protidique de l'os ([1]) que nous avons été conduit à montrer que le lactose exerce un effet protecteur à l'égard du squelette ([2]). Cette action est probablement métabolique ([3]).

Le galactose ne jouit qu'imparfaitement des propriétés du lactose ([4]). Des pentoses : D- et L-xyloses, D- et L-arabinoses, améliorent aussi la croissance de l'os en favorisant l'utilisation de Ca. Nous avons nommé ces glucides actifs, glucides de structure ([5]).

Dans le présent travail, nous comparons l'effet, sur l'utilisation calcique, du D-lyxose, du mannose et du galactose pur ou engagé dans des galactosides sous sa forme β comme dans le lactose, ou sous sa forme α comme dans le mélibiose et le raffinose.

Des rats albinos de 50 g sont répartis en lots de six animaux. Les rats

---

([10]) *Ber.*, 19, 1886, p. 1734.

([11]) *J. Chem. Soc.*, 1897, p. 1195.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 270.

([2]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 509.

([3]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 115.

([4]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 304.

([5]) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.

du lot I reçoivent à volonté un régime de composition centésimale suivante : amidon 81,5; caséine 4; huile d'arachide 8; levure sèche 3; mélange salin 3 ([5]); O_2Ti 0,5. Le régime des animaux des autres lots ne diffère du précédent que par la substitution, à une proportion équivalente d'amidon, de 3,5 % de lyxose (lot II), de 10 % de mannose (lot III), de 4 % de galactose (lot IV), de 7,6 % de lactose (lot V) ou de mélibiose (lot VI), de 11,2 % de raffinose (lot VII). Chacun de ces quatre derniers régimes renferme donc la même proportion de galactose.

Dès le troisième jour d'expérience, les fèces et les urines sont collectées séparément; leur teneur en Ca est déterminée. Les poids journaliers moyens de Ca ingéré et retenu, les coefficients d'utilisation calcique (C. U.) sont consignés dans le tableau.

Lot	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Régime	Témoin.	Lyxose.	Mannose.	Galactose.	Lactose.	Mélibiose.	Raffinose.
Ca (mg) :							
Ingéré (a)	51	43	47,4	49,2	48	46,2	46,8
Retenu (b)	12,7	22,8	27,5	14,8	22,1	22,6	22,5
C. U. $\left(\frac{100b}{a}\right)$	25	53	58	30	46	49	48

Par rapport à l'amidon, seule source glucidique du régime témoin, le lyxose et le mannose se révèlent très efficaces sur l'utilisation du Ca. Par contre, le galactose n'améliore pas beaucoup cette utilisation, tandis que le lactose, le mélibiose et le raffinose se montrent très actifs, et dans une même mesure.

L'activité semblable des divers galactosides, bien supérieure à celle du galactose qu'ils contiennent, l'indépendance de cette activité à l'égard de la forme dans laquelle le galactose est engagé dans ces galactosides nous permettent d'imaginer qu'ils sont utilisés en nature. Une telle supposition s'appuie sur le fait que du lactose, et non du galactose, est retrouvé dans le sang d'animaux ingérant du lactose ([6]).

Ainsi le nombre de glucides de structure, tous favorables à l'ossification, croît à mesure que nous expérimentons, à tel point que nous sommes amené à considérer comme glucide de structure tout glucide qui n'est pas réputé essentiellement énergétique. A quels processus biologiques communs peuvent-ils tous satisfaire ? A propos de cette question, diverses observations nous conduisent aux trois considérations suivantes :

1° L'extrême diversité de configuration des glucides de structure laisse supposer que le mécanisme essentiel de leur action dans l'ossification est simple. Sinon, il faudrait imaginer, selon les cas, des transpositions, des inversions de radicaux, différentes et compliquées.

([6]) W. RUTTER, P. KRICHEVSKY, H. SCOTT et R. HANSEN, *Poultry Sc.*, 32, 1953, p. 706.

2° Les glucides de structure et les glucides énergétiques n'empruntent certainement pas la même voie métabolique. Aussi peut-on rechercher à l'origine, un mode d'utilisation différent de celui qui, du glucose, fait deux trioses. Nous sommes conduit à supposer que les glucides de structure libèrent un même maillon à deux atomes de carbone.

3° Dans les deux cas — xylose et arabinose — où nous avons essayé les isomères D- et L- d'un même glucide, l'activité sur l'ossification s'est manifestée pour les deux isomères ([5]). Cette spécificité stéréochimique semble donc s'évanouir au cours de l'action métabolique de ces glucides.

Conformément à notre conception initiale selon laquelle la condition osseuse est dominée par la synthèse protéique, nous croyons pouvoir, en accord avec les faits précédents, formuler une hypothèse. Ce serait en qualité de précurseurs du glycocolle que les glucides de structure interviendraient dans l'ossification. Le glycocolle satisfait justement à toutes les conditions requises : c'est un acide-aminé, le plus simple, le seul qui corresponde à un maillon métabolique à deux atomes de carbone, le seul aussi qui soit dépourvu de propriétés optiques. De plus, l'osséine renferme 25 % de glycocolle tandis que la plupart des autres protides d'origine animale — sériques, musculaires — n'en contiennent qu'environ 1 %.

La physiologie du lactose est, chez les Mammifères, intimement liée à la physiologie osseuse : le lactose favorise l'ossification chez l'animal en croissance, mais réciproquement, les os des femelles allaitantes se résorbent quand, du fait de l'allaitement, l'organisme maternel produit du lactose. L'existence d'actions métaboliques réversibles entre le glycocolle de l'os et le lactose du lait donnerait, de ces faits, une explication satisfaisante.

CYTOLOGIE. — *Sur la métachromasie des granulocytes (polynucléaires) basophiles du sang.* Note (*) de M. **Maurice Piette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La coloration des granulations des polynucléaires basophiles du sang par des colorants métachromatiques peut être obtenue dans des milieux hydroalcooliques d'une acidité considérable (HCl 3,8 N).

Si les travaux de ces dernières années tendent à démontrer la présence d'héparine et d'histamine dans les granulations des mastocytes tissulaires, la constitution des granulations des polynucléaires basophiles du sang circulant est encore assez mal connue ([1]). Le caractère commun de ces cellules, surtout histologique, est la métachromasie, comprise comme la

(*) Séance du 14 mars 1955.

([1]) J. F. Rilley, *Blood*, 12, 1954, p. 1123.

propriété, pour un élément, de se teinter en une nuance différente de la forme normale du colorant dans un milieu aqueux à un pH peu élevé (de l'ordre de 3).

Il existe de nombreux colorants métachromatiques. En dehors du classique bleu de toluidine préconisé par E. Undritz ([2]) pour la mise en évidence des granulocytes basophiles du sang, l'essai d'un certain nombre d'entre eux nous a permis de constater que l'azur II de méthylène était susceptible de réaliser des colorations aussi satisfaisantes avec des concentrations de beaucoup inférieures (1 ‰ et même 1 pour 10 000). Ce colorant est en réalité un mélange d'azur I (produit d'oxydation du bleu de méthylène) et de petites quantités de bleu de méthylène, la présence de ce dernier corps s'avérant nécessaire à la manifestation complète des propriétés métachromatiques de l'azur I.

Nous nous sommes demandé dans quelles limites on pouvait faire croître l'acidité du milieu tout en laissant subsister la coloration des granulations basophiles sur des frottis de sang.

Nous nous sommes en premier lieu adressé au sang de lapin, particulièrement riche en polynucléaires basophiles, contrairement au sang humain que nous avons examiné ensuite en multipliant les frottis afin d'éviter les résultats faussement négatifs. Les lames ont été colorées 5 mn par un mélange préparé extemporanément comportant 2 vol de solution de colorant de titre variable (1 ‰ et 1 %) dans le méthanol et 1 vol d'une solution aqueuse acide (solution tampon ou acide chlorhydrique dilué). Nous avons ainsi réalisé une gamme d'une dizaine de mélanges dont l'acidité, exprimée en normalité d'acide chlorhydrique, variait dans des proportions importantes (1.10^{-5} à 3,8 N).

RÉSULTATS. — 1. *Mélanges préparés avec une solution alcoolique de colorant à 1 ‰.* — Dans le sang de lapin, on retrouve encore dans le milieu le plus acide (3,8 N) les polynucléaires basophiles avec des granulations métachromatiques nettement rouges et individualisées. Dans le sang humain, les recherches ont toujours été vaines, la limite étant représentée par le milieu HCl N.

Il nous est apparu que pour les milieux très acides (HCl 0,3 N, N et 3,8 N), l'azur II présentait un certain avantage sur le bleu de toluidine, les granulations paraissant plus nettes et plus franches.

2. *Mélanges préparés avec une solution alcoolique de colorant à 1 %.* — Dans ces conditions, même dans les milieux les plus acides, nous avons pu retrouver les granulocytes basophiles du sang humain. Pour HCl 3,8 N, les granulations volumineuses et peu nombreuses ont une teinte rouge nette, l'azur II semblant encore plus avantageux que le bleu de toluidine.

([2]) *Helv. Med. Acta*, 11, 1944, fasc. 1-2.

Il faut remarquer que si les milieux hydroalcooliques ne se prêtent guère à une détermination électrométrique du pH, les mesures que nous avons effectuées sur les mélanges étudiés ont donné des résultats assez voisins de la théorie. De plus, il n'est pas inutile de souligner qu'en prenant comme référence la valeur de pH 3 que nous avons citée plus haut pour la métachromasie, le milieu HCl 3,8 N, qui nous a permis d'obtenir d'excellentes préparations, représente une acidité près de 4 000 fois supérieure. Pour donner un aperçu de cette dernière, disons que le milieu 3,8 N n'est autre que de l'acide chlorhydrique pur (vérifié 11,4 N) dilué au tiers avec la solution alcoolique de colorant.

ENDOCRINOLOGIE. — *Sécrétion d'ocytocine par l'hypothalamus sous l'influence de l'application d'adrénaline sur le cortex cérébral.* Note de MM. **Antonio Chamorro** et **Bruno Minz**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'application d'adrénaline sur la région fronto-pariétale du cortex cérébral du Lapin, provoque la sécrétion d'ocytocine par l'hypothalamus aboutissant à une série de contractions de la musculature utérine.

Dans une Note précédente [1] nous avons signalé que l'application d'adrénaline sur la région fronto-pariétale du cortex cérébral du Lapin provoque une sécrétion de vasopressine par l'hypothalamus, aboutissant à une élévation de la pression artérielle.

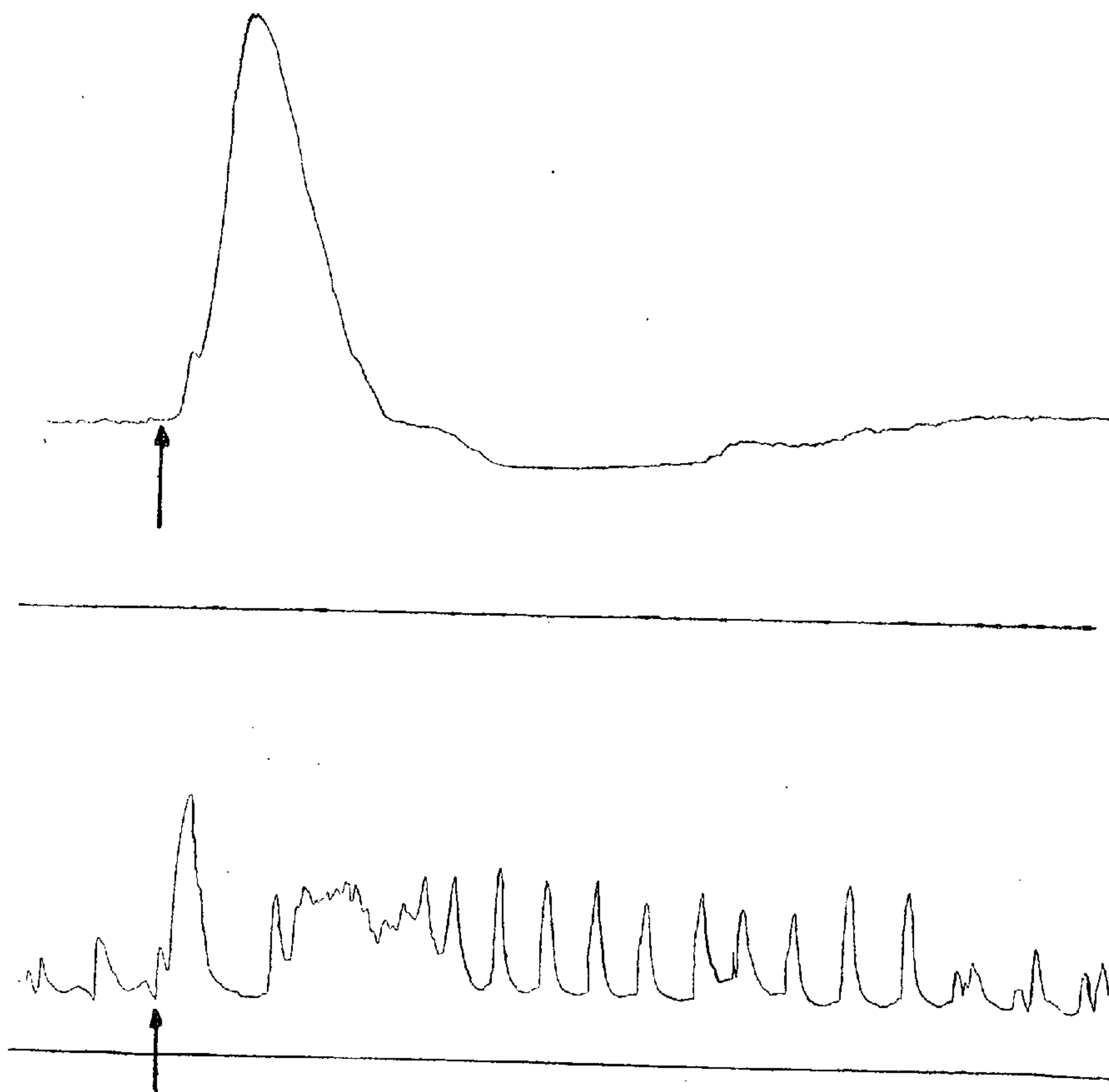
Les expériences ci-dessous rapportées ont été entreprises pour rechercher si l'excitation par l'adrénaline de ce centre cortical serait capable de déclencher la sécrétion d'hormone ocytocique, reconnaissable par son action sur la contractilité de l'utérus. Nous avons aussi essayé de préciser si cette sécrétion part de l'hypophyse ou de l'hypothalamus. En outre, il s'agit de localiser la région sécrétoire, ainsi que la voie reliant cette région au centre cortical.

Nous avons utilisé une vingtaine de lapines, d'environ 2 kg, qui ont été au préalable préparées par l'administration sous-cutanée de benzoate d'œstradiol, afin de rendre la fibre musculaire utérine sensible à l'action de l'ocytocine. L'animal est anesthésié à l'éthyl-urétane et le cortex cérébral mis à nu. La pression artérielle est mesurée dans l'artère fémorale droite et la contractilité de l'utérus laissé *in situ* est mesurée dans la corne gauche.

La corne est ligaturée dans sa partie proximale. L'extrémité près de la trompe est sectionnée sans blesser les vaisseaux; on introduit une canule de verre pourvue d'un léger étranglement dans l'intérieur de la cavité de la corne et l'on place une ligature. Cette canule est reliée à un manomètre ins-

(1) B. Minz et A. Chamorro, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 454.

cripteur de petit modèle. La cavité de la corne utérine est injectée, jusqu'à provoquer une tension modérée, à travers le tube de caoutchouc avec du Ringer modifié (pH 7,5) à 38°. La corne est replacée dans la cavité abdominale et la paroi suturée.



Lapine préparée au benzoate d'œstradiol et hypophysectomisée. En haut, pression artérielle. En bas, contractions utérines. En ↑ application dans la région fronto-pariétale du cortex cérébral, pendant 15 s, d'un carré de papier filtre imbibé d'une solution d'adrénaline à 5 %.

Après l'application sur le cortex, pendant 15 s, d'un carré de papier-filtre d'environ 5 mm² imbibé d'une solution d'adrénaline à 5 % récemment préparée, on constate, outre l'élévation de la pression artérielle, une contraction utérine de type tétanique avec élévation du tonus, suivie d'une série de contractions caractérisées surtout par une augmentation de l'amplitude (voir *fig.*). La réaction ne se modifie pas après extirpation de l'hypophyse : l'ocytocine est donc sécrétée par l'hypothalamus.

Les premiers résultats des expériences en cours permettent, en outre, d'envisager : 1° la possibilité de dissocier ces deux réponses; 2° l'existence dans l'hypothalamus de deux zones sécrétoires différentes : l'une déchar-

geant de la vasopressine et située dans la partie antérieure de l'hypothalamus, l'autre sécrétant l'ocytonie localisée dans la partie postérieure; 3° l'existence de deux voies différentes reliant ces deux zones à un même centre cortical.

NUTRITION. — *Influence de l'auréomycine sur la composition corporelle du Rat blanc.* Note (*) de MM. **Claude Calet** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La comparaison entre la composition des carcasses d'animaux recevant de l'auréomycine et d'animaux de référence de même poids montre que l'effet de croissance de l'antibiotique est principalement dû à un engraissement précoce et non à une protéionogenèse accrue.

Nous avons précédemment montré par l'étude des bilans [1] que l'amélioration de la croissance du Rat blanc provoquée par l'auréomycine ne relevait ni d'une meilleure utilisation digestive ni d'une protéionogenèse accrue. On pouvait dès lors penser à une augmentation de la lipogenèse. Pour vérifier le bien fondé de cette hypothèse, l'analyse directe des carcasses est nécessaire.

Cette analyse porte sur deux lots de rats pris au sevrage et placés, l'un au régime de base, l'autre au même régime additionné d'auréomycine (100 mg/kg). Comme pour l'étude des bilans, le régime de base est complet sauf en ce qui concerne l'apport protidique quantitativement trop faible (10,5 %) et qualitativement médiocre (V. B. = 50). Il est constitué par 85 % de farine blanche, 8 % d'huile et margarine, 4 % de sels minéraux, 2 % de cellulose et renferme toutes les vitamines connues à dose optimale.

La composition des organismes change avec l'âge et, notamment, la teneur en lipides augmente en fonction du poids. On ne peut comparer utilement les compositions corporelles d'animaux de poids différents. Or, l'auréomycine a un effet de croissance. Aussi, avons-nous également déterminé cette composition sur des rats placés à un régime parfaitement équilibré. Ces témoins, groupés en deux lots, pesaient au moment du sacrifice les mêmes poids que les lots expérimentaux proprement dits. Ils nous fournissent des normes de référence quant à la composition tissulaire normale du Rat à différents poids. Il devient dès lors possible d'étudier les effets de l'auréomycine sous l'angle de la seule lipogenèse. L'ensemble des résultats est donné ci-dessous.

(*) Séance du 14 mars 1955.
(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1071.

	Régime de base.	R. B. + auréomycine.	Témoins en régime équilibré.	
Poids au sacrifice (g)	54	70,2	54,12	70,56
Gains de poids (g/jour)	0,33	0,56	3,3	3,6
Indice de consommation	13,5	8,6	--	–
Analyses des carcasses — Eau (g)	36,72	46,3	37,11	48,5
Analyses des carcasses — Protides (g)	8,77 ([a])	9,78 ([b])	8,9 ([c])	11,05 ([d])
Analyses des carcasses — Lipides (g)	6,22	11,06 ([e])	6,22	8,63 ([f])
Analyses des carcasses — Cendres (g)	1,99	2,34	1,50	1,80
Analyses des carcasses — Indéterminé (g)	0,30	0,72	0,49	0,58

([a])-([b]), différence non significative.
([c])-([d]), ([e])-([f]), différences hautement significatives.

L'efficacité de l'auréomycine comme facteur de croissance se traduit par un bénéfice pondéral de 60 % : à la neuvième semaine le gain moyen est par rat de 40,4 g dans le lot soumis à l'antibiotique contre 24,2 g pour les animaux soumis au régime de base. Néanmoins, l'auréomycine n'arrive pas à corriger pleinement les déficiences protidiques du régime (comparé avec le gain de poids des témoins en régime équilibré). En ce qui regarde la composition des carcasses, il n'y a pas de différences entre les deux séries pesant 54 g. Elles sont manifestes, par contre, entre les rats de référence pesant 70 g et les rats ayant atteint le même poids sous l'effet de l'auréomycine. Ces différences portent essentiellement sur le taux lipidique, beaucoup plus élevé dans le lot soumis à l'antibiotique. Cet effet propre de l'auréomycine sur la lipogenèse ressort également de l'analyse du gain de poids ramené à une unité commune, à savoir 10 g. C'est ce que montrent les valeurs suivantes.

Analyse d'un gain de poids vif de 10 g *d'après la constitution des carcasses.*

	Régime de base.	R. B.+auréomycine.	Témoins en régime équilibré.	
Poids au sacrifice (g)	54	70	54,12	70,56
Gain de poids vif (g)	10	10	10	10
Gains d'eau (g)	6,65	6,2	6,65	6,80
» de protides (g)	1,4	1,06	1,52	1,42
» de lipides (g)	1,06	2,06	1,15	1,29

Pour un gain de poids égal les animaux recevant de l'auréomycine sont nettement les plus gras.

Enfin, le rôle de l'auréomycine comme « facteur d'engraissement précoce » est encore mieux mis en lumière quand, jouant à la fois sur les quantités consommées et sur la valeur des indices de consommation, on calcule le rendement de 100 g de régime ingéré traduit en éléments constitutifs de la carcasse.

Rendement de 100 g de nourriture ingérée.

	Régime de base.	R. B. + auréomycine.
Poids au sacrifice (g)	54	70,2
Gains de poids vif (g)	6,29	9,99
» d'eau (g)	4,18	6,13
» de protides (g)	0,92	0,98
» de lipides (g)	0,68	2,03

Pour une même quantité de régime ingéré (100 g), l'animal élabore trois fois plus de lipides quand il reçoit de l'auréomycine.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la température sur la mue, l'activité ovarienne et les caractères sexuels temporaires du Crustacé Isopode* Asellus aquaticus *L.* Note de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, présentée par M. Louis Fage.

Le parallélisme apparent de la vitellogénèse et de la formation des caractères sexuels liés à l'incubation n'est pas rigoureux. Il semble que ces deux phénomènes dépendent d'un même facteur (ou de plusieurs).

La période de reproduction de l'Aselle ♀ dure une grande partie de l'année. La femelle acquiert des oostégites de grande taille formant une poche incubatrice au cours d'une « mue parturiale », puis pond; après l'expulsion des jeunes, une « mue intermédiaire » fait apparaître des oostégites de taille réduite. Ce cycle recommence plusieurs fois. La saison de repos sexuel en Lorraine dure trois ou quatre mois, en automne et en hiver; les femelles les plus âgées (12 mm de long) ne se reproduisent plus entre août et début décembre, les femelles moyennes pendant une période plus tardive dans l'année; les plus petites (7 mm) ne présentent plus de poche incubatrice entre fin octobre et début février. C'est uniquement en novembre que l'on ne trouve pas de femelle avec une poche incubatrice. Pendant la période d'inactivité sexuelle, les femelles n'effectuent que des « mues normales »; au cours de ces mues, les oostégites réduites diminuent encore de taille et après avoir atteint un minimum, elles réacquièrent un aspect analogue à celui qu'elles avaient lors de « mues intermédiaires ». Aussi la forme et la taille des oostégites donnent-elles des renseignements beaucoup plus précis sur le moment de la période de repos sexuel où se trouve l'animal que la saison ne peut le faire.

La période de repos sexuel coïncidant avec une diminution de l'éclairement et un abaissement de la température, je me suis demandée s'il n'était pas possible de déclencher une ponte prématurée en faisant varier

les conditions d'éclairement et des températures de l'élevage. Je ne donnerai ici que les résultats obtenus sous l'influence d'une élévation de température.

Les expériences ont été faites deux années de suite pendant la saison de repos sexuel, sur des femelles choisies exactement au milieu de leur période de non-reproduction, d'après l'aspect de leurs oostégites; elles ont été continuées pendant toute la durée de reproduction normale. Une soixantaine d'Aselles ont toujours été suivis à la fois : 15 ♀ à 9-10°, 15 à 13°, 30 à 20-23°; à cette dernière température, la mortalité est grande et les Aselles ont été fréquemment remplacés.

Les résultats sont les suivants : L'élévation de température a une influence à la fois accélératrice du rythme des mues et inhibitrice de l'ovogénèse.

Action sur le rythme des mues. — Les différentes périodes d'intermue diminuent avec une élévation de température. Par exemple, l'intermue le plus constant « mue parturiale »-« mue intermédiaire », qui correspond à l'incubation, varie ainsi : 45 à 50 jours à 9-10°; 28 à 32 jours à 13°; 10 à 15 jours à 20-23°. Les autres intermues changent dans des proportions semblables.

Action sur l'ovogénèse et les caractères sexuels temporaires. — L'élevage à 20-23° d'Aselles ♀ choisis exactement au milieu de leur période de non-reproduction, déclenche une « mue parturiale » prématurée après 1 ou 2 « mues normales », alors que les Aselles choisis au même stade de la période de repos sexuel et élevés à 13° font encore 4 ou 5 « mues normales ». Les « mues parturiales » prématurées ont lieu en novembre, par exemple, au lieu de janvier. Les oostégites, très réduites lors de la mise en élevage à 20° ont acquis en 1 ou 2 intermues au lieu de 4 ou 5, l'aspect qu'elles ont habituellement à la « mue normale » précédant la première « mue parturiale » de la saison de reproduction.

La vitellogénèse commence dès la mise en élevage à 20-23° et s'effectue en 2 intermues, tandis que chez les exemplaires vivant à 13°, elle ne commence que plus tard, 2 intermues environ avant la première « mue parturiale ». A cette température de 20-23°, la ponte provoquée qui suit la « mue parturiale » prématurée est normale, mais les deuxième et troisième pontes qui font suite chacune à une « mue parturiale » normale, sont réduites à 20, 15, 10, 5 et 3 œufs au lieu d'une centaine. Nous avons même assisté à la formation de deux poches incubatrices qui n'ont pas été accompagnées de ponte; dans les deux cas, les ovaires étaient vides d'ovocyte mûr. Les caractères sexuels liés à l'incubation peuvent donc apparaître normalement, mais indépendamment de la vitellogénèse. De plus, ces résultats sont en faveur de l'hypothèse émise par N. Demeusy et R. Lenel [1] au sujet de l'existence d'un certain antagonisme entre la

---

[1] *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 156.

fréquence des mues et l'importance de l'ovogénèse chez le Crustacé Décapode *Carcinus mænas*. Dans le cas de ces expériences, lorsque l'Aselle ♀ mue fréquemment, sa ponte est de moindre importance.

Lorsque l'élevage à 20-23° débute pendant la période d'activité sexuelle, la vitellogénèse est diminuée mais ne peut être supprimée du moins après les 3 ou 4 « mues parturiales » qu'un Aselle ♀ peut faire dans ces conditions de vie anormales, car il meurt.

Ces résultats confirment ceux qui avaient été obtenus par castration temporaire aux rayons X [2] : l'apparition des caractères sexuels temporaires liés à l'incubation ne dépend pas de l'intensité de la vitellogénèse. Ces deux phénomènes semblent dépendre d'un même facteur commun (ou de plusieurs).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition du bore après injection d'acide phénylborique chez le Chien*. Note de MM. **Fernand Caujolle** et **Pierre Gayrel**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Des chiens chloralosés ont reçu dans la saphène, par perfusion lente, des solutions aqueuses à 2 % d'acide phénylborique. Les échantillons des tissus prélevés à l'autopsie sont pulpés, puis attaqués au brome en milieu sodique. Après acidification phosphorique, l'excès de brome est détruit par addition de bisulfite de sodium; on concentre et le bore est séparé à l'état de borate de méthyle. Sur le distillat méthylique le dosage de l'acide borique s'effectue par voie colorimétrique à la teinture de curcuma, d'après une méthode stricte inspirée des travaux de G. Bertrand [1]. Suivant une technique minutieuse [2], dans un appareillage de silice, on peut ainsi doser 100 µg de bore avec une incertitude inférieure à 8 %, et partant évaluer avec une approximation suffisante la richesse en bore de très petits organes, tels les surrénales, la thyroïde et le bulbe.

Deux chiens (I et II) sont soumis à une perfusion phénylborique continue jusqu'à la mort; deux chiens (III et IV) reçoivent la perfusion pendant 1 h : le chien III est sacrifié par saignée 150 mn après la fin de la perfusion, le chien IV succombant 270 mn après le même terme. Les quantités d'acide phénylborique injectées (275 à 500 mg/kg) déterminent une intoxication très grave non mortelle (pour les chiens I et III) ou mortelle (chiens II et IV). La dose léthale d'acide phénylborique (A. P. B.) pour le chien chloralosé par perfusion intraveineuse, en 60 mn, suivant la technique de Tiffeneau est de 420 mg/kg.

(2) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1275.

(1) G. Bertrand et H. Agulhon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4e série, **15**, 1914, p. 197.

(2) P. Gayrel, *Congrès Assoc. fr. Avanc. Sc.*, Poitiers, 1954.

Le tableau ci-après rend compte de nos résultats (exprimés en milligrammes de bore par kilogramme d'organe).

N° et poids du chien	I (11 kg).	II (13 kg).	III (5,5 kg).	IV (6,1 kg).
Durée de l'injection (mn)	90	325	60	60
Durée totale de l'expérience (mn)	90	325	210	330
Quantité de bore-élément correspondant à l'A. P. B. injecté par kilogramme	26,5	44,2	24,3	30,5
Sang total en fin d'injection	35,5	54,4	40,0	44,7
» » d'expérience	35,5	54,4	23,0	35,2
Encéphale	28,7	54,6	29,2	33,5
Moelle épinière	–	–	25,0	29,2
Poumon	25,2	46,5	23,5	30,2
Foie	31,0	56,7	31,5	35,7
Rein	26,5	44,5	29,0	29,8
Rate	17,3	30,8	22,6	20,5
Muscle	20,4	34,5	22,1	23,5
Graisse mésentérique	8,1	16,0	10,5	13,0
Pancréas	–	–	38,7	29,5
Thyroïde	–	#19,0	#31,0	#27,0
Testicule	–	–	19,4	34,2
Surrénale	–	–	#25,0	#36,0

Ces résultats ont été complétés dans le cas des chiens III et IV par les données ci-après (milligramme de bore par kilogramme d'organe).

			Chien III.	Chien IV.
Sang	en fin d'injection	plasma	32,5	–
		globules	47,5	–
	en fin d'expérience	plasma	20,0	28,0
		globules	26,7	38,2
Encéphale	hémisphères cérébraux		29,0	33,2
	bulbe		27,4	39,0
	cervelet		35,0	34,3

Il ressort de ces données acquises dans des conditions expérimentales différentes, que le bore, après administration sous forme de combinaison organique se retrouve dans le foie, avec une abondance en corrélation avec l'élimination biliaire de cet élément, mise en évidence au cours de l'intoxication phénylborique [3].

La localisation encéphalique du bore est d'un intérêt majeur; déjà relevée après administration de bore minéral au cours d'intoxications accidentelles chez l'Enfant [4] ou expérimentales chez le Chien [5], cette

---

[3] P. GAYREL, *Thèse Pharmacie* (État), Toulouse, 1954.

[4] W. D. MC NALLY et C. A. RUST, *J. Amer. Med. Assoc.*, **90**, 1928, p. 382; C. A. ROSS et J. F. CONWAY, *Amer., J. Surg.*, **60**, 1943, p. 386.

[5] C. C. PFEIFFER, L. F. HALLMANN et I. GERSCH, *J. Amer. Med. Assoc.*, **128**, 1945, p. 266.

localisation rend compte de certaines activités pharmacodynamiques du bore minéral et du bore organique, et du syndrome neurologique caractéristique de l'intoxication aiguë par cet élément. S'il apparaît nettement que la rate ne fixe pas le bore, aucune conclusion ne se dégage des taux parfois considérables mis en évidence dans l'appareil glandulaire, le poumon et le rein, en raison de la richesse de ces organes en sang; la teneur en bore du sang au cours des intoxications aiguës réalisées, demeure en effet élevée, avec un rapport érythroplasmatique toujours supérieur à l'unité.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action comparée de quelques inhibiteurs sur l'hydrolyse du saccharose et sur l'hydrolyse* faible *du raffinose par différentes saccharases.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Raoul Combes.

La comparaison de l'action inhibitrice du glucose, du galactose ou de la glycérine sur l'hydrolyse du saccharose et sur l'hydrolyse faible du raffinose par un même milieu fermentaire donne, pour le raffinose, des chiffres nettement supérieurs à ceux qui correspondent au saccharose. Le rapport des pouvoirs inhibiteurs pour les deux substrats varie peu d'un inhibiteur à l'autre.

Nous avons étudié précédemment l'action, sur l'hydrolyse du saccharose, de certains inhibiteurs tels que glucose, fructose, galactose ou glycérine et nous avons montré l'influence qu'exerce sur le phénomène la source de la saccharase utilisée, c'est-à-dire vraisemblablement l'état physicochimique de l'enzyme [1].

Il nous a paru intéressant de généraliser ces résultats, susceptibles sans doute d'apporter quelques renseignements sur le mécanisme suivant lequel agissent les inhibiteurs. Nos premières recherches relatives à ce problème ont porté sur la comparaison de l'action inhibitrice du glucose, du galactose et de la glycérine sur l'hydrolyse du saccharose et sur l'hydrolyse *faible* du raffinose par une liqueur diastasique d'origine anglaise renfermant une fructosaccharase très active et dont l'action sur le raffinose est limitée, comme nous l'avons vérifié [2], au dédoublement du triholoside en fructose et mélibiose.

Cette liqueur est utilisée à la dose de 1/5000e en volume; les concentrations moléculaires des deux substrats sont égales : 5 et 8,7 g % respectivement pour le saccharose et pour le raffinose; les deux oses inhibiteurs sont introduits dans les liqueurs à la concentration de 8 g %, la glycé-

---

(1) A. de Grandchamp-Chaudun et M.-Th. Moreau, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 743-750.

(2) A. de Grandchamp-Chaudun, B. Bergeret, F. Chatagner, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1379.

rine à raison de 22 % en volume. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux ci-dessous où nous ne faisons figurer que des nombres se rapportant à la phase d'ordre o des hydrolyses; mais nous avons vérifié que, dans tous les cas, l'hydrolyse du saccharose et l'hydrolyse faible du raffinose arrivent à leur terme.

I. — *Action du glucose* ($t=15°$; pH 5,5).

Temps (en 1/4 d'h).	Poids de substrat hydrolysé (en grammes pour 100 cm³).			
	S.	S + Gl.	R.	R + Gl.
1	0,15	0,09	—	—
2	0,32	0,18	0,15	0,06
3	0,49	0,28	—	—
4	0,64	0,37	0,31	0,14
6	0,97		0,46	0,21
8	1,28	0,73	0,62	0,28
12	1,93	1,12	0,93	0,41
20	—	—	1,53	0,66

II. — *Action du galactose* ($t=16°,5$; pH 5,5).

Temps (en 1/4 d'h).	Poids de substrat hydrolysé (en grammes pour 100 cm³).			
	S.	S + Gal.	R.	R + Gal.
1	0,17	0,05	—	—
2	0,36	0,11	0,17	0,03
4	0,73	0,22	0,35	0,07
6	1,08	0,32	0,52	0,10
8	1,45	0,44	0,68	0,13
12	2,15	0,65	1,03	0,20
16	—	—	1,37	0,27
20		—	1,71	0,34

III. — *Action de la glycérine* ($t=18°$; pH 5,5).

Temps (en 1/2 h).	Poids de substrat hydrolysé (en grammes pour 100 cm³).			
	S.	S + Gly.	R.	R + Gly.
1	0,37	0,06	0,18	—
2	0,75	0,12	0,37	0,04
3	1,11	0,17	0,54	—
4	1,51	0,25	0,71	0,08
6	2,25	0,37	1,09	0,13
8	—	—	1,44	0,17
10	—	—	1,82	0,21
16	—	—	2,88	0,33

(S = saccharose; R = raffinose; Gl = glucose; Gal = galactose; Gly = glycérose.)

L'examen des tableaux précédents montre que, pour chacun des inhibiteurs, la diminution de la vitesse d'hydrolyse est plus accentuée dans le cas du raffinose que dans celui du saccharose. C'est ainsi que, dans les

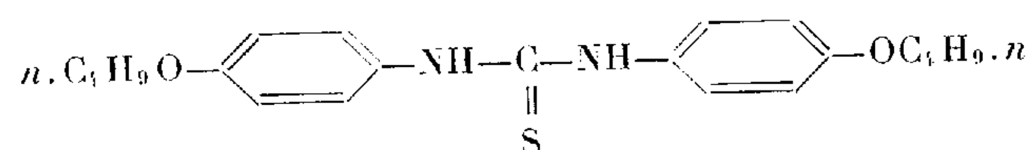
conditions de concentrations indiquées, les vitesses moyennes d'hydrolyse sont divisées respectivement par :

1,7 (saccharose) et 2,2 (raffinose) en présence de glucose;
3,3 (saccharose) et 5,2 (raffinose) en présence de galactose;
6,1 (saccharose) et 8,8 (raffinose) en présence de glycérine.

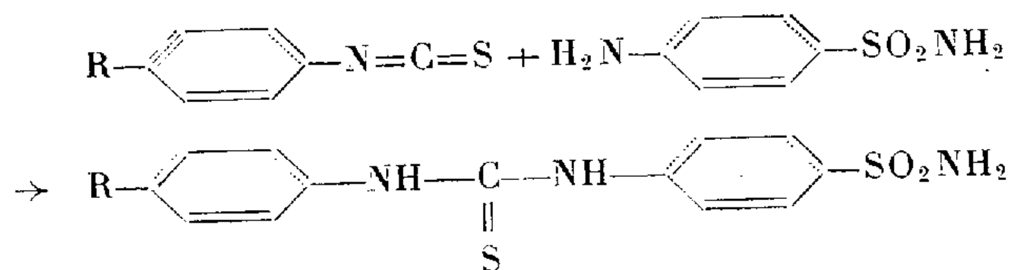
CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Sur l'activité tuberculostatique de quelques p-sulfamidothiocarbanilides.* Note de M. **N. Dat Xuong**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans le cadre d'une étude systématique sur les relations entre la constitution chimique et l'activité tuberculostatique, on décrit la synthèse de quelques *p*-sulfamidothiocarbanilides substitués et l'on étudie leur pouvoir antituberculeux *in vitro* sur le *Mycobacterium tuberculosis*.

On sait d'une part qu'un grand nombre de N.N'-diarylthiourées telles que le 4.4'-di-*n*-butoxythiocarbanilide [1]



sont douées d'une grande activité fongistatique et tuberculostatique et que, d'autre part, beaucoup de sulfanilamides, substituées sur la fonction aminée, présentent également des propriétés bactéricides remarquables. Il nous a paru intéressant d'associer ces deux structures chimiques (sulfanilamide et thiourée) dans une même molécule et de rechercher quelle serait l'influence de cette conjonction sur l'activité bactériostatique généralement attribuée à chacune d'elles. C'est ainsi que nous avons préparé quelques *p*-sulfamidothiocarbanilides en condensant différents isothiocyanates d'aryle avec la *p*-aminophénylsulfamide :



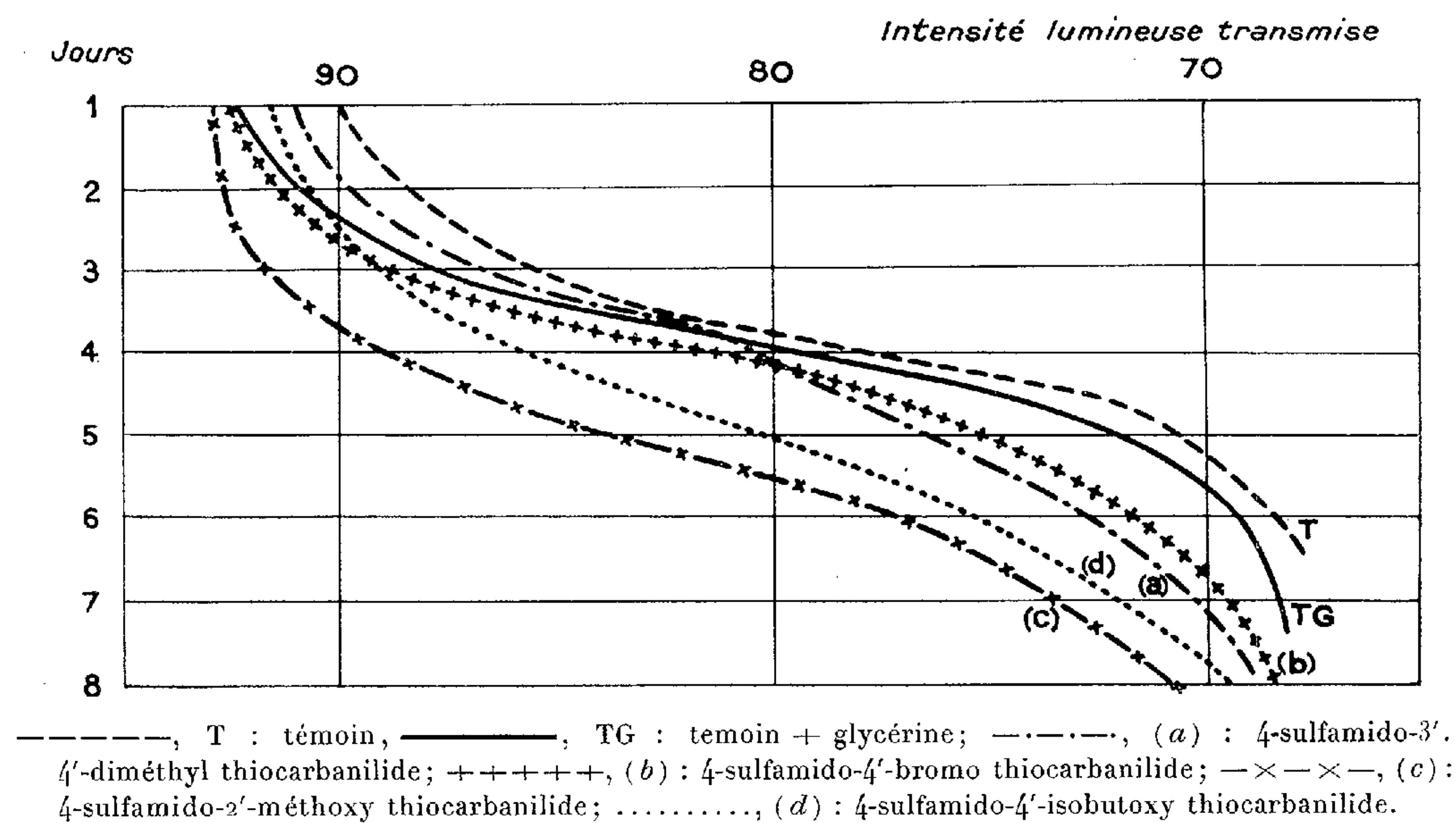
Le tableau suivant réunit un certain nombre de *p*-sulfamidothiocarbanilides qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été décrits dans la bibliographie.

(1) Mayer, Eisman et Konopka, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 82, 1953, p. 769; Buu Hoi et Dat Xuong, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 498.

Thiocarbanilides.				Formules brutes.	Point de fusion (°C).	% d'azote calculé.	% d'azote trouvé.
	4-sulfamidothiocarbanilide			$C_{13}H_{13}N_3O_2S_2$	232	13,7	13,2
	4-sulfamido-3'-méthylthiocarbanilide			$C_{14}H_{15}N_3O_2S_2$	208	13,0	13
(*a*)	4-	»	-3'.4'-diméthyl »	$C_{15}H_{17}N_3O_2S_2$	194	12,5	12,1
	4-	»	-α-naphtyl »	$C_{17}H_{15}N_3O_2S_2$	212	11,7	11,5
	4-	»	-β-naphtyl »	*id.*	224	11,7	11,2
	4-	»	-2'-diphényl »	$C_{19}H_{17}N_3O_2S_2$	248	10,9	10,1
	4-	»	-4'-fluoro »	$C_{13}H_{12}N_3O_2S_2F$	208	12,9	12,1
	4-	»	-4'-chloro »	$C_{13}H_{12}N_3O_2S_2Cl$	242	12,2	12,0
(*b*)	4-	»	-4'-bromo »	$C_{13}H_{12}N_3O_2S_2Br$	203	10,8	10,2
(*c*)	4-	»	-2'-méthoxy »	$C_{14}H_{15}N_3O_3S_2$	243	12,4	12,1
	4-	»	-2'-éthoxy »	$C_{15}H_{17}N_3O_3S_2$	229	11,9	11,5
(*d*)	4-	»	-4'-isobutoxy »	$C_{17}H_{21}N_3O_3S_2$	218	11,0	10,4

Leur synthèse ne présente aucune difficulté expérimentale : elle repose sur la condensation équimoléculaire de la sulfanilamide avec divers arylsénévols, en milieu alcoolique ou pyridinique. Ces derniers sont obtenus en traitant les N.N'-diarylthiourées symétriques correspondantes par l'anhydride acétique vers 100-150°, pendant 5 à 10 mn [2].

Courbes de croissance du *Mycobacterium tuberculosis* en présence de *p*-sulfamidothiocarbanilides à la concentration de 10^{-5}.



——————, T : témoin, ————, TG : temoin + glycérine; —·—·—, (*a*) : 4-sulfamido-3'.4'-diméthyl thiocarbanilide; ++++++, (*b*) : 4-sulfamido-4'-bromo thiocarbanilide; —×—×—, (*c*) : 4-sulfamido-2'-méthoxy thiocarbanilide; ...., (*d*) : 4-sulfamido-4'-isobutoxy thiocarbanilide.

Ces *p*-sulfamidothiocarbanilides sont très solubles dans l'acétone et dans la pyridine, moyennement solubles dans le méthanol et dans l'éthanol. Recristallisés

(2) H. Soyka, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2961.

dans l'alcool éthylique à 95 %, ils se présentent sous forme de fins cristaux incolores, dont le point de fusion, pris au bloc Maquenne, varie dans de fortes proportions selon la vitesse de chauffage.

L'activité bactériostatique de ces nouveaux dérivés soufrés a été étudiée *in vitro* sur le *Mycobacterium tuberculosis* (souche H37 RVD) en milieu semi-synthétique de Dubos : l'inoculum correspond à 1/10e de milligramme de bacilles en poids humide pour 5 ml de milieu de culture et la multiplication des germes se mesure par opacimétrie à l'aide de l'électrophotomètre de Dognon.

CANCÉROLOGIE. — *Mise en évidence de corpuscules d'aspect virusal dans des tumeurs mammaires de la Souris. Étude au microscope électronique.* Note de M. **Wilhelm Bernhard** et M[lle] **Antoinette Bauer**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans des tumeurs mammaires spontanées de la Souris et dans des tumeurs entretenues par greffes et par filtrats (souche T. 120) on trouve des corps d'inclusion paranucléaires qu'il est facile de mettre en évidence au microscope optique [M. Guérin (1)]. Examinées au microscope électronique, ces inclusions sont composées de nombreux corpuscules d'aspect virusal.

Notre étude porte sur 12 tumeurs : 6 épithéliomas mammaires spontanés de la souche I. C. et 6 tumeurs de la souche T. 120. Enfin 4 glandes mammaires normales dont l'une était en lactation, ont servi de contrôle. Les tissus ont été fixés à l'acide osmique tamponné, inclus au méthacrylate de butyle et coupés à l'ultramicrotome Porter-Sorvall.

L'examen au microscope électronique révèle dans le cytoplasme des cellules de toutes ces tumeurs l'existence d'un grand nombre de particules sphériques d'un diamètre moyen de 65 mμ. Elles forment tantôt des amas très denses situés dans la région paranucléaire (*fig.* 1). Tantôt elles se retrouvent en petits groupes irrégulièrement disséminés dans le cytoplasme.

Ces particules sont entourées d'une enveloppe épaisse constituée par une membrane interne osmiophile et une région externe plus transparente. Elles renferment une substance homogène plus ou moins dense (*fig.* 2). Ces formations ne se retrouvent jamais en dehors de la cellule. Par contre, les canaux excréteurs sont souvent remplis de particules très différentes de 100 mμ de diamètre environ (*fig.* 3).

Celles-ci sont constituées d'une membrane simple renfermant une particule dense presque toujours excentrique. Cette dernière est elle-même entourée d'une zone très claire souvent mal délimitée ou cernée d'une mince membrane (*fig.* 4). Il s'agit peut-être de formes extracellulaires des particules retrouvées

(1) *Bull. du Cancer*, janvier 1955 (sous presse).

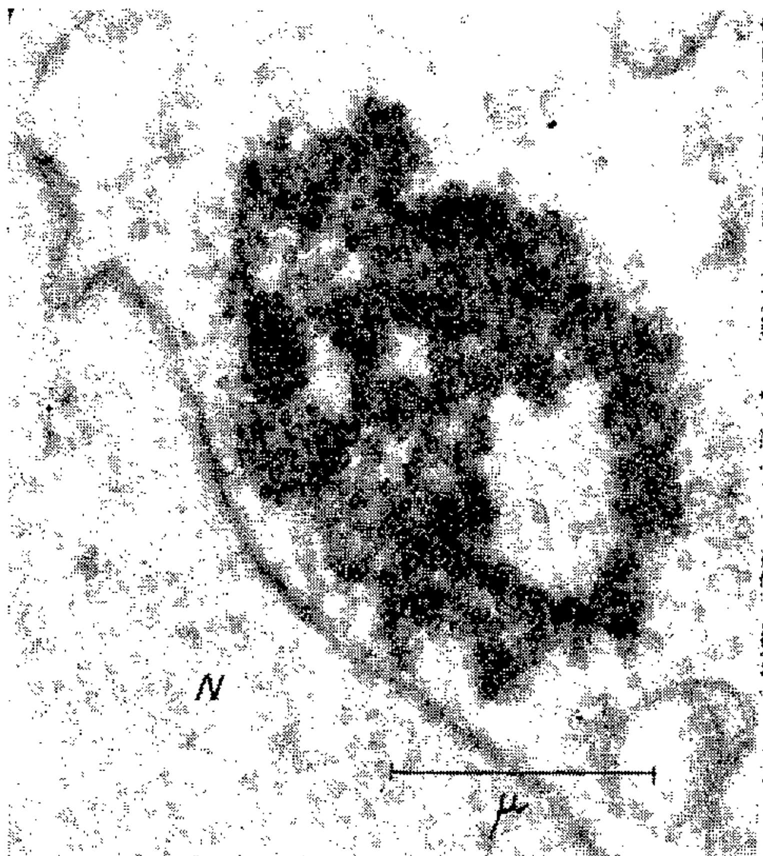


Fig. 1.

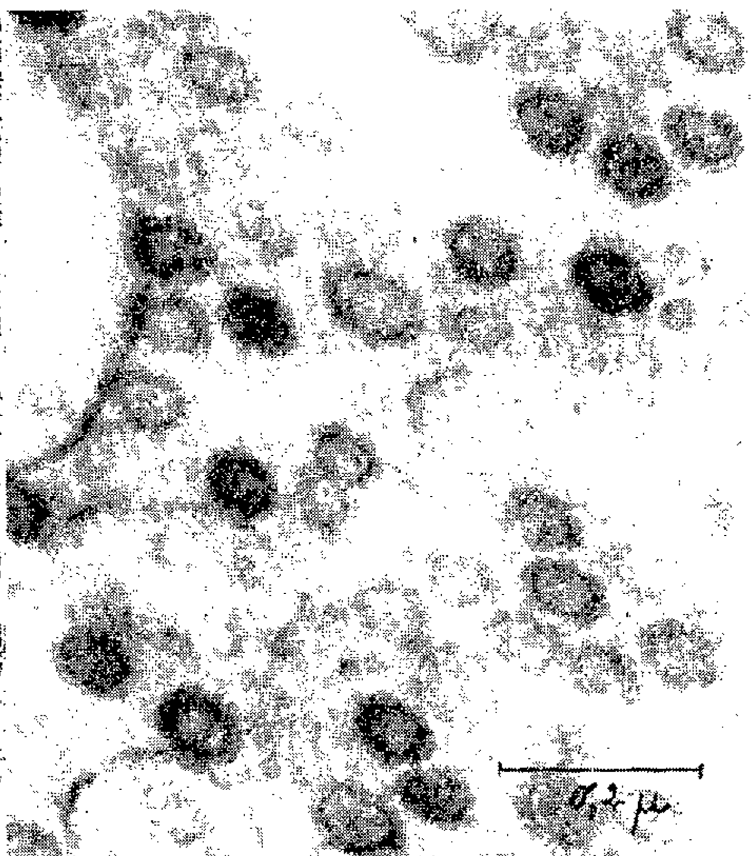


Fig. 2.

Fig. 1 — Corps d'inclusion dans une région paranucléaire d'une cellule cancéreuse. Il est constitué par un grand nombre de particules d'apparence virusale accolées les unes aux autres. N = noyau (Gr. : 28.000).

Fig. 2. — Fort grossissement de ces particules intracytoplasmiques. Leur forme est ici ellipsoïde à cause d'une compression subie par la cellule au cours de la coupe. (Gr. : 122.000).

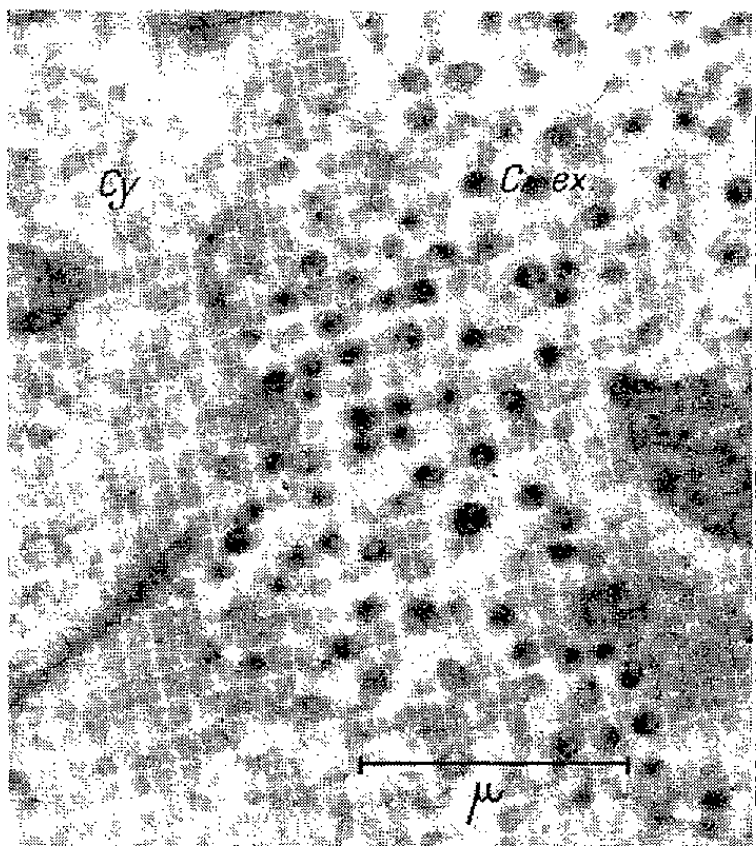


Fig. 3.

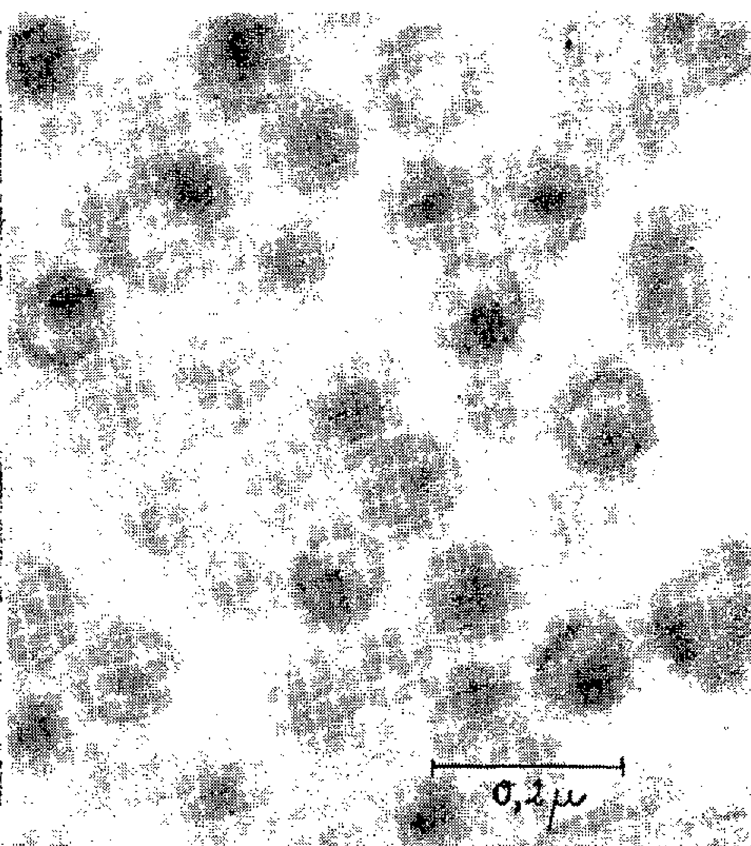


Fig. 4.

Fig. 3. — Particules extracellulaires retrouvées dans un canal excréteur. Elles présentent presque toutes une densification excentrique. Cy = cytoplasme, C. ex. = canal excréteur. (Gr. : 28.000).

Fig. 4. — Fort grossissement de ces particules extracellulaires. Une membrane externe simple renferme une particule très dense presque toujours excentrique. Cette dernière est elle-même entourée d'une zone claire cernée ou non d'une membrane. (Gr. : 100.000).

dans le cytoplasme. Mais si nous avons observé le passage de ces dernières à travers la membrane cellulaire, nous n'avons pu constater de stades intermédiaires expliquant la transition morphologique de l'une à l'autre.

Ni les formes intracellulaires, ni les formes extracellulaires de ces corpuscules n'ont été trouvées dans des glandes mammaires normales ou en lactation. Ils sont identiques à ceux trouvés par Dmochowski et ses collaborateurs ([2]), ([3]) dans des cancers mammaires de souris de souches différentes qui contiennent le virus de Bittner en concentrations variables. S'agit-il donc du *facteur lacté* ?

La présence accidentelle d'un virus de passage est peu probable étant donné la persistance des mêmes corps d'inclusion dans ces tumeurs depuis 25 ans ([1]). La morphologie seule ne nous permet certes pas d'assimiler nos particules au facteur du lait, mais elle apporte un argument de poids en faveur de cette hypothèse.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **André Mayer**, au nom de la Section d'Economie rurale, l'Académie décide de transmettre au Gouvernement le vœu ci-dessous concernant la protection du cheptel contre la fièvre aphteuse :

« L'Académie des sciences,

CONSIDÉRANT

1° l'importance qu'il y aurait, du point de vue de l'Économie nationale et mondiale, à protéger les troupeaux contre la fièvre aphteuse,

2° l'état présent des recherches sur le virus de cette maladie et sur l'obtention d'un vaccin hautement actif et polyvalent,

3° l'intérêt de l'application de mesures opportunes à l'échelle mondiale,

EXPRIME LE VŒU

1° qu'en l'état actuel des choses soient appliqués, sans défaillance, les règlements de police sanitaire ainsi que toutes les mesures dont l'efficacité est apparue comme certaine pour arrêter l'extension de l'épizootie,

2° que soient encouragées, par tous les moyens, les études relatives à la vaccination antiaphteuse,

---

([2]) L. Dmochowski, C. D. Haagensen et D. H. Moore, *VIe Congrès Int. Cancer*, Sao-Paulo, 1954.

([3]) L. Dmochowski et D. H. Moore, *J. Nat. Cancer Inst.*, 15, n° 3, 1954.

3° que, conformément à une initiative du Gouvernement français, une convention sanitaire internationale soit établie, qui fixerait les meilleurs moyens de s'opposer à un fléau qui s'étend à tous les pays et porte un grave préjudice à l'Économie rurale. »

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1955 (*suite et fin*).

Questions d'arithmétique. Suite de carrés parfaits remarquables, par Victor Thébault, in *Mathesis*. T. LXIII, 1954, nos 9-10. Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Travaux scientifiques de Louis-Daniel Beauperthuy, docteur en médecine des facultés de Paris et de Caracas, naturaliste francais et micrographe. Bordeaux, Imprimerie nouvelle, 1891 ; 1 vol. 24,5 cm.

L'heure H *a-t-elle sonné pour le monde? Effets accumulatifs des explosions nucléaires*, par Charles-Noël Martin, précédé d'un message de Albert Einstein. Paris, Bernard Grasset, 1955; 1 vol. 19 cm.

Les prix Nobel en 1953. Stockholm, Imprimerie royale, 1954; 1 vol. 25 cm.

Union internationale pour la protection de la nature. *État de la protection de la nature dans le monde en* 1950. *Addendum*. Bruxelles, 1954; 1 vol. 22,5 cm.

Id. — *Quatrième réunion technique*. Salzbourg, 15-19 septembre 1953. *Procès-verbaux et Rapports*. Bruxelles, 1954; 1 vol. 24 cm.

Id. — *Réunion technique*. Caracas 1952, *Procès-verbaux et Rapports*. Bruxelles, 1954; 1 vol. 22,5 cm.

Tables de composition des aliments (Minéraux et Vitamines), pour l'usage international. Rapport préparé par Charlotte Chatfield. Roma, Organisation des Nations Unies, 1954; 1 vol. 23 cm.

Au chevet de Pascal, par Jean Torlais, in *Le progrès médical*, n° 1, janvier 1955; 1 fasc. 31 cm.

Recent investigations on BCG vaccine, March 1954. Osaka, Research Committee of tuberculosis, 1954; 1 vol. 25,5 cm.

Aspecte din trecutul medicinii rominesti, par S. Izsak. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1954; 1 vol. 20,5 cm.

Conditiile de instalare a perdelelor forestiere de protectie a cimpului in obtenia, par C. I. Popescu. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne, 1954; 1 vol. 24 cm.

Probleme de farmacodinamie nespecifica. Vol. II, par D. Danielopolu. Bucuresti, Editura academiei republicii populare romîne; 1 vol. 24,5 cm.

Probleme de terapeutica. Vol. I. Academia republicii populare romîne. Institutul de terapeutica, 1954; 1 vol. 24 cm.

Fauna republicii populare romine. Crustacea. Vol. IV. Fasc. 3. *Mysidacea*, de Mihai Bacescu. Academia republicii populare romîne, 1954; 1 vol. 24 cm.

Archaeopteryx lithographica, by Sir Gavin de Beer. London, Printed by order of the trustees of the British Museum, 1954; 1 vol. 32 cm.

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. N° 266. *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées*, par Gustave Ribaud, avec la collaboration de Numa Manson et Rotislav Vichniewsky, 1952. N° 294. *Équilibres physico-chimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées*, par Gustave Ribaud et Numa Manson, 1954. Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique; 2 fasc. 27 cm.

Institut des parc nationaux du Congo belge. Exploration du parc national Albert. *Monographie éthologique de l'hippopotame* (Hippopotamus amphibius *Linné*), par René Verheyen. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 28 cm.

Id. — Exploration du parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 14. *Mammifères*, par Serge Frechkop, 1954; Fasc. 26. *Lepidoptera Heterocera*, par Serge G. Kiriakoff, 1954; Fasc. 28. *Hispinæ* (Coleoptera Phytophaga), von Erich Uhmann, 1954; Fasc. 31. *Hémiptères aquatiques*, par Raymond Poisson, 1954; Fasc. 32. 1° *Pseudoscorpionidea*, von Max Beier; 2° *Hemiptera-Homoptera : Flatidæ*, par Henri Synave; 3° *Diptera Nematocera : Culicidæ*, by Peter F. Mattingly; 4° *Diptera Brachycera : Tabanidæ*, par Marcel Leclercq; 5° *Lepidoptera : Geometridæ*, by David S. Fletcher, 1955; Fasc. 33. *Dytiscidæ*, par Félix Guignot, 1954; Fasc. 36. *Cestodes*, par Jean Baer et Alexandre Fain, 1955. Bruxelles; 6 fasc. 28 cm.

Consiglio nazionale delle Ricerche. *Journées de la Science*. 5e session. Milan 12-14 avril 1955. *Symposium international sur les problèmes de la recherche scientifique*, convoqué par le Conseil national des recherches d'Italie. *Programme préliminaire*. Roma, Consiglio nazionale delle Ricerche, 1955; 1 fasc. 21 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 MARS 1955.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Théorème de Vitali et intégration.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

Équivalence des métriques additives (dénombrablement bornées) à la métrique linéaire euclidienne. Régularité des familles d'ensembles dont le recouvrement indéfini donne lieu au théorème de Vitali et aux propriétés différentielles et intégrales présentées par les fonctions absolument continues de la variable linéaire.

Soit U un espace où une métrique-φ est définie, borélienne [non négative; si E et E′ sont mesurables, il en est de même de E.E′, de E—E.E′, de $E+(E'-E.E')$, l'additivité étant complète]. Si $E'\supset E$ et si $\varphi(E)=a$, $\varphi(E')=b$, la métrique applique E et E′ sur deux segments (o, a) et (o, b) d'un axe Ot, et la mesure de E′—E est égale à $b-a$, indépendamment de a et de b. Elle se conserve par déplacement euclidien de Ot (laissant invariante la distance $b-a$ de deux points quelconques a et b). Si donc U est la somme d'une infinité dénombrable d'ensemble U^n de mesure finie (sans que φ soit identiquement nulle), ou si l'on étudie les problèmes métriques dans un ensemble D de U remplissant cette condition, on doit s'attendre à retrouver dans D les théorèmes de la mesure euclidienne linéaire, découverte par Borel et Lebesgue. Il en est ainsi quand le théorème de Vitali, sous la forme que je lui ai donnée (¹) est applicable dans D.

Des ensembles γ mesurables-φ, formant une famille G, couvrent indéfiniment (au sens de la mesure-φ) l'ensemble Δ; D étant $\Sigma\gamma$, on suppose $\varphi_e(D)<\infty$; E étant inclus dans D, soit $g(E)$ la famille des γ de G joints à E, $\delta(E)$ l'ensemble indéfiniment couvert par $g(E)$ et $\rho(E)=\delta(E)-E$. Les conditions de *régularité* (simple) de G sont les suivantes :

(¹) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 560, 600, 737, 1013; 232, 1951, p. 195; *Amer. Journ. of Mathematics*, 73, p. 314-356.

1° $\varphi[\rho(\gamma)]=0$; 2° Deux nombres a et $b(1<a<b)$ existent tels que $\Omega(\gamma)$ désignant l'ensemble somme des γ' joints à $\gamma[\gamma' \in g(\gamma)]$ et vérifiant $\varphi(\gamma')<a\varphi(\gamma)$, on constate $\varphi_e[\Omega(\gamma)]<b\,\varphi(\gamma)$.

G est *parfaitement régulière*, si tout ensemble $E \subset \Delta$ mesurable-φ est compris entre un ensemble-noyau $F[\rho(F)=0]$ et un ensemble enveloppe $[\rho(\Delta - o)]=0]$, dont les mesures diffèrent de moins de ε.

Voici une condition de *moyenne régularité* : E contient un ensemble mesurable $e=e(E, \varepsilon)$ tel que 1° $\varphi(E-e)<\varepsilon$; 2° il existe dans $g(e)$ une collection $g'(e)$, $g'(e)-g(e)$ ne couvrant indéfiniment aucun point de e et de façon que, $\delta'(e)$ désignant l'ensemble indéfiniment couvert par $g'(e)$ et $\rho'(e)=\delta'(e)-e$, on vérifie $\varphi[\rho'(e)]<\varepsilon$; $E=\delta'(e)-[\delta'(e)-E.\delta'(e)]+[E-E.\delta'(e)]$. Le premier ensemble entre crochets est dans $\rho'(e)$ et le second dans $E-e$. Leurs mesures sont inférieures à ε.

La moyenne régularité suffit pour que : si la fonction d'ensemble $\psi(E)$, définie sur les ensembles $E \subset \Delta$ mesurables-φ, est métriquement continue [$\psi(E)$ tend vers zéro avec $\varphi(E)$], $\psi(E)$ possède sur une plénitude-φ de Δ une dérivée $\Lambda(\psi, M)$ [limite de $\psi(\gamma.\Delta)/\varphi(\gamma.\Delta)$, $\gamma \in g(M)$, $\varphi(\gamma)$ tendant vers zéro] et $\psi(E)=\int_E \Lambda(M)\,d\psi$, *quel que soit l'espace* U, *comme pour l'espace linéaire.*

Les conditions de simple et de parfaite régularité sont évidemment vérifiées dans le cas d'une famille T *alvéolaire*; 1° les alvéoles θ^k de rang k sont disjointes et $\Delta=\Sigma\theta^k$; 2° chaque θ^k est somme de θ^{k+1} et $\subset$ une θ^{k-1}; 3° $\lim_{k\infty}\varphi(\theta^k)=0$.

D'une famille régulière G on déduit une famille alvéolaire T couvrant $\Delta'=\Delta-R$, avec $\varphi(R)=0$. Soit ε_k décroissant tendant vers zéro, G^k la famille des γ vérifiant $\varphi(\gamma)<\varepsilon_k$, $\Gamma^k=\sum_i \gamma_i^k$, les γ_i^k étant disjoints (i variant seul) et tels que $\Delta'-\Delta'.\Gamma^k=R^k$ avec $\varphi(R^k)=0$; $R=\Sigma R^k$; $\eta_i^k=\gamma_i^k.\Delta'$; $\theta^k=\eta_{i_1}^1.\eta_{i_2}^2\ldots\eta_{i_k}^k$ pour toutes les associations $i_1, i_2 \ldots i_k$ donnant $\varphi(\theta^k)>0$.

Les ensembles enveloppes déduits de T seront $\sum_1^\infty f_k$, les noyaux $\prod_1^\infty g_k$, f_k et g_k étant des sommes finies d'alvéoles θ^k de rang $k'<k$. La famille T définit comme ensembles mesurables-φ sur Δ' les ensembles compris entre un noyau et une enveloppe, de mesures différant de moins de ε.

II. Vérifions que toute métrique borélienne φ de l'espace cartésien en U_n à n dimensions, s'applique sur la métrique linéaire euclidienne, et même avec correspondance descriptive des ensembles boréliens, φ n'étant ni nulle pour tout ensemble borné ni infinie pour certains. La méthode pour le plan U_2 s'étend à U_n quelconque. Traitons d'abord le cas où la mesure-φ est l'aire, en définissant une courbe de Peano couvrant tout le plan. Pour $t>0$, $M=F(t)$ décrira le demi-plan $y>0$.

Si γ est un carré appliqué sur un segment $\alpha\beta$ ($\alpha < \beta$) de O_t ($\beta - \alpha =$ aire de γ), les sommets successifs de γ étant A, B, C, D, et A homologue de α, D de β, A sera l'*origine*, D l'*extrémité*, AD la *base* de γ. Si une chaîne de carrés, d'intérieurs disjoints, correspond à une suite de segments joints, chacun des carrés a pour origine l'extrémité du suivant. Leurs bases forment une ligne ininterrompue pouvant se recouvrir elle-même. Soient F le centre de γ, E et G les milieux de AB et de CD; γ est divisé en quatre carrés égaux γ^1 (correspondant à la division de $\alpha\beta$ en quatre segments égaux), le premier ayant même origine, et le dernier même extrémité que γ. Les γ^1 se succèdent dans une rotation autour de F. Leurs bases seront donc AE, EF, FG, GD. Ces règles suffisent à déterminer la courbe de Peano $M = F(t)$, appliquant le carré γ sur le segment $u\beta$ dès que la base AD de γ est connue. Soit φ_p la ligne de sommets A_p $(-p, 0)$, B_p $(-p, p+1)$, C_p $(p+1, p+1)$, D_p $(p+1, 0)$, f_p la file $(p \geq 0)$ de $1+4p$ carrés de côté 1 compris entre φ_{p-1} $(p \geq 1)$ et φ_p; f_0 de base A_0 (0, 0), D(1, 0) s'applique sur $0 \leq t \leq 1$; f_p s'appliquera sur le segment $\left[\left(p(2p-1) \leq t \leq (p+1)(2p+1)\right)\right]$. Les carrés de f_{2p-1} se succèdent dans le sens direct autour de zéro, ceux de f_{2p} dans le sens rétrograde. Plaçons les points $A'_p(-p, 1)$, B_{2p+1} $(-2p, 2p+2)$, $C'_{2p+1}(2p+1, 2p+2)$ et $B''_{2p}(-2p, 2p)$, $C''_{2p}(2p+1, 2p)$. Les bases des carrés de f_{2p+1} forment la ligne $D_{2p}\,C'_{2p+1}\,B'_{2p+1}\,A'_{2p}\,A'_{2p+1}$. Les bases des carrés de f_{2p} forment la ligne $A'_{2p-1}\,A'_{2p}\,B''_{2p}\,C''_{2p}\,D_{2p}$.

En complétant par symétrie par rapport aux origines, la courbe $\Gamma[M = F(t)]$ obtenue, applique l'axe $(-\infty < t < \infty)$ sur la totalité du plan U_2; Γ possède un ensemble K de points multiples; leur ordre est au plus égal à 4 et chacun a au moins une coordonnée dyadique.

A tout ensemble ouvert (ou fermé) sur Ot correspond sur T un ensemble ouvert (ou fermé) dans U_2. La réciproque est vraie si à tout point de K on fait correspondre tous ses homologues t. Dès lors *les ensembles boréliens se correspondent. L'aire d'un ensemble plan* E *est égale à la longueur de son image e.* L'ensemble $\varkappa$ des t homologues de K est mince et gerbé (c'est une somme d'ensembles parfaits totalement discontinus), mais indénombrable dans tout intervalle.

II. Soit maintenant pour le même plan U_2 une mesure $\varphi(E)$. Les droites $\Delta_x(x = \text{const.})$ pour lesquelles $\varphi(\Delta_x) > 0$, sont en infinité dénombrable. En leur imprimant parallèlement à Ox toutes les translations $m+(2h-1)2^{-k}$ ($K \geq 0$, m et h entiers), on obtient encore un ensemble dénombrable hors duquel on peut choisir Oy. Pareillement pour Ox. Pour la courbe péanienne correspondante, $\varphi(K) = 0$. L'ensemble H des points N tels que $\varphi(N) > 0$ est dénombrable. H est étranger à K; N correspond à un seul point ν de Ot, étranger à $\varkappa$; η homologue de H, ajouté à $\varkappa$, donne un ensemble gerbé. Dans son complémentaire prenons un ensemble dénombrable δ de points τ partout denses. A τ correspond un point unique $T = F(\tau)$, et au segment $(0, \tau)$ un ensemble fermé de mesure $u = g(\tau)$. La fonction non décroissante $g(\tau)$ définie et continue sur δ, détermine pour t, si t est étranger à $\delta + \eta$, un point unique $u = g(t)$, et pour $t = \nu$ un segment $s[g(\nu - 0), g(\nu + 0)]$. Il peut arriver qu'à un intervalle majeur $\omega(t' < t < t'')$ corresponde un point unique $u = \sigma$. A σ correspond

dans U_2 un ensemble ouvert de mesure-φ nulle. A la condition de ne pas admettre sur l'axe des u d'ensemble e fractionnant un segment s, la mesure-φ des ensembles E de U_2 est égale à la longueur euclidienne des ensembles homologues e de l'axe Ou.

III. Soit $\psi(E)$ une fonction d'ensemble bornée avec E dans U_2. L'intégrale de Stieltjes $\mathcal{J}(f, E) = \int_E f(M)\, d\psi$ se convertit en une intégrale linéaire. En effet, un $c_k(p \leqq 2^k x < p+1,\ q < 2^k y < q+1)$ quelconque étant décomposé en 4^k carrés c_{k+r}, nous divisons c_k en deux figures élémentaires f_{k+r}, g_{k+r} formées respectivement des c_{k+r} où $\psi > 0$ et $\psi \leqq 0$. $p_r(c_k) = \psi(f_{k+r})$, $n_r(c_k) = -\psi(g_{k+r})$ tendent vers $p(c_k)$, $n(c_k)$ non négatifs, et $\psi(c_k) = p(c_k) - n(c_k)$; $p(c_k)$, $n(c_k)$ définissent les fonctions $p(E)$, $n(E)$ de tout ensemble borélien plan E, et $\psi(E) = p(E) - n(E)$; p et n sont les fonctions non négatives minimum remplissant ces conditions. Prenons $\varphi(E) = p(E) + n(E)$ pour mesure de U_2.

H_1 et H_2 étant respectivement les ensembles dénombrables où $\psi(N) = p(N) > 0$ et $\psi(N) = -n(N) < 0$, soit $U'_2 = U_2 - H_1 - H_2$.

Les alvéoles $\theta^k = c_k . U'_2$ couvrent indéfiniment U'_2 au sens de la métrique — φ. Sauf sur un ensemble L de mesure nulle, $p(E)$, $n(E)$ ont des dérivées $\Lambda(p, M)$, $\Lambda(n, M)$ relativement à φ; $\Lambda(p, M) + \Lambda(n, M) = 1$. Soit $\lambda(M)$ le plus petit de $\Lambda(p)$ et de $\Lambda(n)$ et I l'ensemble $\lambda(M) > 0$; $\varphi(I) = 0$, sinon pour $s(E) = \int_{I.E} \lambda(M)\, d\varphi$, $p'(E) = p(E) - s(E) \geqq 0$ et $n'(E) = n(E) - s(E) \geqq 0$ seraient inférieurs à p et à n. Sur $U'_2 - I - L$, $\Lambda(p).\Lambda(n) = 0$; $U_2 - L - I = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$. Sur $\mathcal{E}_1(\supset H_1)$, $\psi(E) = p(E) = \varphi(E)$; sur $\mathcal{E}_2(\supset H_2)$, $-\psi(E) = n(E) = \varphi(E)$; $\mathcal{J} = \left(\int_{E.\mathcal{E}_1} - \int_{E.\mathcal{E}_2}\right) f(M)\, d\varphi$. Dans l'application changeant φ en la mesure euclidienne sur Ou, $\mathcal{E}_1$, $\mathcal{E}_2$, E, devenant e_1, e_2, e, ($e_1 + e_2$ est une plénitude euclidienne de Ou) et $h(u) = f(M)$ ou $f(M)$ selon que $u \in e_1$ ou $u \in e_2$; $\mathcal{J} = \int_{e.e_1} h(u)\, du$.

On est ramené à l'intégrale originelle de Lebesgue sur l'axe réel euclidien.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les vitesses de diffusion dans les solides.*

Note de M. **René Perrin**.

Il est admis généralement que les vitesses de diffusion dans les solides sont gouvernées, de même que dans les liquides, par les lois de Fick; celles-ci ne font intervenir que les écarts de concentration et les distances, et ce quel que soit le résultat auquel aboutissent les diffusions : formation de solutions solides, homogénéisation de telles solutions ou véritables réactions chimiques accompagnées de la formation de composés nouveaux.

La première loi de Fick s'écrit $dm/dt = AD\,(dc/dx)$, où dm/dt est la quantité de matière transportée pendant l'unité de temps à travers une sur-

face A, dc/dx le gradient de concentration et D la constante de diffusion. La deuxième loi qui s'applique aux courants non stationnaires est $dc/dt = D\,(d^2c/dx^2)$.

Si l'on applique ces lois dans le cas où l'on suppose un écart de concentration c constant entre la source des diffusions et le front de propagation, il en résulte que la quantité de matière qui diffuse décroît constamment avec le temps. En effet, puisque c est constant, et que la distance augmente, dc/dx diminue en valeur absolue; la force motrice tend à s'éteindre d'elle-même. On admet ainsi l'équation qui détermine la moyenne longueur des diffusions en fonction du temps $x = \sqrt{2Dt}$ dont il est fait le plus large usage, pour calculer les distances de pénétration des diffusions. C'est cette proportionnalité à la racine carrée du temps qui incite de nombreux auteurs à penser que des diffusions à longue distance dans les solides sont pratiquement irréalisables, même au cours de durées très grandes.

Admettre la généralité d'une telle loi, c'est-à-dire l'indépendance totale de vitesses des diffusions des résultats de celles-ci, revient à faire l'hypothèse qu'elles ne sont influencées en aucune manière par l'importance des variations d'énergie libre correspondantes. Il est bien évident, en effet, que la diminution d'énergie libre qui correspond à la formation d'un composé chimique nouveau n'a, *a priori*, aucun rapport avec celle qui est afférente à l'homogénéisation d'une solution solide. Il ne semble pas que cette hypothèse repose sur une évidence thermodynamique. Reste à reconnaître si elle est expérimentalement fondée; j'ai pu déterminer des cas très nets où il n'en est certainement pas ainsi. Je citerai deux exemples, qui me paraissent démonstratifs :

1° Le premier a trait à la simple précipitation d'une phase nouvelle sans qu'il y ait à proprement parler réaction chimique. Albert Portevin et Pierre Chevenard ont mis en évidence le mécanisme qui provoque la corrosion intercristalline de certains aciers inoxydables austénitiques au nickel-chrome, lorsqu'ils ont été soumis à un recuit vers 600°, recuit qui peut être de très courte durée puisqu'il suffit par exemple de souder rapidement bord à bord deux tôles pour provoquer le phénomène.

Au cours de ce recuit, il y a précipitation au joint des grains de carbure de chrome et appauvrissement corrélatif en chrome de l'austénite dans la zone jointive : la baisse locale de teneur en chrome est suffisante pour que l'austénite nouvelle ne résiste plus à la corrosion par les acides. Par contre, si l'appauvrissement en chrome correspondant à la précipitation du carbure était réparti sur toute la masse, il abaisserait la teneur en chrome d'une valeur tout à fait insuffisante pour détruire la résistance à la corrosion. Or, si l'on prolonge le recuit à la même température dans un but d'homogénéisation de la solution solide, et ceci même pendant un temps

très long, la corrodabilité subsiste, ce qui prouve que l'homogénéisation ne s'est pas produite. On est donc obligé de conclure que la vitesse de la diffusion du chrome, qui a été nécessaire pour la précipitation du carbure du chrome pendant le temps très court de la soudure, a été infiniment plus grande que la vitesse de la diffusion dans la solution solide lors du prolongement ultérieur du recuit, et ceci malgré des écarts de concentration semblables dans les deux cas. C'est donc qu'en l'occurrence les écarts de concentration ne sont pas seuls en cause.

2° Le deuxième exemple a trait à une diffusion accompagnée de formation d'un composé chimique nouveau. MM. Julian Goldschmidt et Ernest Ehlers, de l'Université de Chicago, m'ont adressé des capsules d'un laiton à 32 % de zinc, qui ont été partiellement oxydées au cours d'une synthèse de minéraux sous pression de vapeur d'eau à 350°; l'expérience a duré 154 h et, quoique la pression partielle d'oxygène a été faible, puisqu'elle correspondait au début à la dissociation de H_2Og à 350°, l'oxydation a été importante. Ces capsules montrent, en effet, l'existence d'un véritable front de diffusion de l'oxygène, d'aspect rectiligne à l'œil nu et très visible, car la partie oxydée épaisse de quelques millimètres a pris la couleur du cuivre rouge pur, tandis que le reste de la capsule a conservé la couleur jaune du laiton ([1]). Au microscope, on observe que tout le zinc de la portion oxydée a été précipité sous forme de nombreuses petites inclusions d'oxyde de zinc au sein de cristaux de cuivre, et qu'il y a passage brutal du laiton intact au cuivre. Cette observation prouve que, sous l'influence de la diffusion de l'oxygène, tout le zinc de la partie oxydée a diffusé pour se concentrer dans les particules de ZnO; l'écart de concentration a dû être cependant très faible à la fin, puisque le cuivre est devenu pratiquement pur. Parallèlement, il n'y a eu aucune diffusion du zinc du laiton resté intact dans le cuivre rouge, quoique l'écart de concentration en zinc entre ces parties jointives a été de plus de 30 %.

Que conclure, sinon que du fait de la réaction chimique donnant naissance à la formation de ZnO, la vitesse de la diffusion du zinc, nécessaire pour sa concentration en particules de ZnO dans la partie oxydée, a été d'un ordre de grandeur totalement différent de celle qui correspondrait à la loi de Fick, basée uniquement sur les écarts de concentration, à la température de 350°.

Les deux exemples que je viens de décrire me paraissent amplement montrer que la loi de Fick n'est applicable avec certitude qu'à des cas particuliers de diffusion, tels que ceux qui correspondent par exemple à l'homogénéisation de solutions solides; elle n'est nullement générale et

---

([1]) Un fait semblable avait déjà été observé et publié par Albert Michel-Lévy et Jean Wyart; malheureusement l'échantillon n'a pu être retrouvé.

l'on n'est pas en droit en particulier de l'appliquer sans autre raison, lorsqu'il y a formation de nouveaux corps.

Il paraît possible d'effectuer des expériences systématiques destinées à étudier les lois qui gouvernent les diffusions, dans les cas tels que celui de l'oxydation du laiton dans un autoclave sous pression de vapeur d'eau, selon le processus que j'ai cité. En réalité, les résultats peuvent être difficiles à interpréter, car le problème est complexe; en effet : 1° la pression partielle d'oxygène baisse régulièrement et fortement pendant toute la durée de l'opération, en présence d'une quantité initiale limitée d'eau introduite dans l'autoclave. En effet, il y a formation d'hydrogène, due à une sorte de réduction à distance de la vapeur d'eau par le zinc, par l'intermédiaire de la diffusion d'oxygène dans le cuivre. La pression partielle d'oxygène est proportionnelle à $p(H_2O)/[pH]_2$. $p(H_2O)$ diminue constamment et $p[H]$ augmente. 2° l'oxydation du zinc donne lieu à une très grande variation de volume du laiton, les pièces ainsi soumises à l'oxydation sont fortement déformées, et une partie de la diminution de l'énergie libre se transforme ainsi en énergie mécanique. Aussi, selon le principe de Le Châtelier, la difficulté de déformation de la pièce s'oppose à la propagation de la réaction, et la vitesse de cette propagation est ainsi fonction des formes extérieures de la pièce et de son épaisseur.

M. **Albert Caquot** s'exprime en ces termes :

L'École polytechnique de Delft vient d'inviter à une Semaine française six Professeurs de notre pays qui ont donné des conférences correspondant à leurs travaux : notre Confrère M. Leray et moi-même, avec MM. Piganiol, Germain, Baudoin et Friedman.

Nous avons été reçus ensuite par la Section des sciences de l'Académie Néerlandaise, à Amsterdam. Dans toutes les réceptions, nous avons été frappés par la cordialité de nos hôtes et leur vif désir de relations très étroites entre les organismes scientifiques des deux pays. L'effort réalisé dans les laboratoires de Delft, encore en voie d'agrandissements, est remarquable.

M. **Louis de Broglie** informe l'Académie de la série de Conférences sur « *La spectroscopie en radiofréquences* », qui aura lieu prochainement sous sa présidence, à l'Institut du Radium.

M. **Paul Fallot** fait hommage à l'Académie, au nom du Service géologique du Maroc dont il est le Conseiller scientifique, des Ouvrages suivants : 1° *Carte géologique provisoire au* 1/100 000e *des environs de Casablanca*, levée par

Georges Lecointre, Marcel Gigout et H. Salvan. 2° *Carte géologique régulière du Maroc au 1/100000e*, feuilles *Souk-el-Arba, Ouezzane, Rabat, Sidi Yahya, Fès-Ouest, Khemisset-Nord, Meknès-Nord, Petitjean.* Ces feuilles ont été levées par les géologues de la Société chérifienne des Pétroles sous la direction de MM. Raymond Lévy et Robert Tilloy et éditées par cette Société en liaison avec le Service géologique du Maroc. 3° *Carte géologique au 1/200 000e du Rharb et Prérif occidental,* publiée dans les mêmes conditions.

M. **Raoul Combes** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé : *Petite flore de l'Ouest africain,* par Guy Roberty, dont il a écrit la *Préface.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France, pour la première ligne, M. *Charles Oberling* obtient 59 suffrages contre 1 à M. *Maurice Guérin.* Il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Maurice Guérin* obtient 48 suffrages; il y a 3 bulletins blancs et 9 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.................. M. **Charles Oberling.**
En seconde ligne.................. M. **Maurice Guérin.**

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Embryologie expérimentale du Collège de France, pour la première ligne, M. *Étienne Wolff* obtient 57 suffrages contre 1 à M. *Hubert Lutz.* Il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Hubert Lutz* obtient 53 suffrages. Il y a 3 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne............... M. **Étienne Wolff.**
En seconde ligne................ M. **Hubert Lutz.**

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Pérard** est désigné pour présider la délégation française à la Réunion que tiendra à Copenhague, du 20 au 25 juin 1955, le Comité technique (Grandeurs, Unités, Symboles, Facteurs de conversion et Tables de conversion) de l'**Organisation internationale de Normalisation.**

CORRESPONDANCE.

Sir **Harold Spencer Jones**, élu Associé étranger, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale deux fascicules polycopiés de la *Documentation mathématique*. Textes publiés sous la direction de Paul Belgodère : 18-28. *Liste géographique des membres de la Société mathématique de France*, par Denise Lardeux et 2-27 : *Choix d'Ouvrages mathématiques*, par Paul Belgodère, M[lle] Madeleine Estève et M[me] Colette Martin.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques théorèmes sur les transformées de Fourier*. Note de M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On indique des propriétés de la fonction F, appartenant à B (ou à W) et satisfaisant à l'équation $K\star F = 0$, la transformée de Fourier de $K(\in L)$ étant différente de zéro à l'extérieur d'un intervalle.

Désignons par B la classe des fonctions essentiellement bornées sur la droite réelle R : si $F \in B$ il existe une constante finie M telle que $|F(x)| < M$ presque partout. *Le vrai maximum* de $|F|$ est la borne inférieure de tels nombres M. On désignera par W la classe des fonctions localement à variation bornée sur R et telles qu'il existe un nombre fini C, indépendant de $n(-\infty < n < \infty)$, satisfaisant à la condition

$$\int_n^{n+1} |dF| < C.$$

La quantité A définie par

$$\operatorname*{Inf}_{u>0} \operatorname*{Sup}_{\alpha} \frac{1}{u} \int_{\alpha}^{\alpha+u} |dF| = A,$$

(α parcourant toutes les valeurs réelles, u toutes les valeurs positives) sera appelée *la meilleure variation moyenne* de F. Il est clair que si $F \in W$, A est fini. Désignons, enfin, par T la classe des fonctions K, continues, appartenant à L (sur R) et telles que

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \operatorname*{Max}_{x \in [n, n+1]} |K(x)| < \infty.$$

Nous démontrons les théorèmes suivants :

Théorème I. — *Soit* $K \in L$ (*sur* R), *et supposons que la transformée de Fourier de* K, $k(u)$, *ne s'annule ni pour* $u < -h'$ *ni pour* $u > h$, *avec* $h + h' \geq 0$. *Soit* $F \in B$, M *étant le vrai maximum de* $|F|$. *Si*

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(y-x)F(x)\,dx = 0, \tag{1}$$

$F(x)$ *est la restriction sur* R *d'une fonction entière* $F(z)$ *satisfaisant aux inégalités*

$$|F(z)| \leq Me^{h'y} \qquad (y \geq 0),$$
$$|F(z)| \leq Me^{-hy} \qquad (y \leq 0).$$

Ceci signifie, bien entendu, que, sur R, à un ensemble de mesure nulle près, la fonction F est égale à la fonction entière $F(z)$ satisfaisant aux inégalités indiquées.

Théorème II. — *Soit* $K \in T$, *et supposons que la transformée de Fourier de* K, $k(u)$ *ne s'annule ni pour* $u < -h'$, *ni pour* $u > h$, $(h + h' \geq 0)$. *Soit* $F \in W$, A *étant la meilleure variation moyenne de* F. *Si*

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(y-x)\,dF(x) = 0, \tag{2}$$

$F(x)$ *est la restriction, sur* R, *d'une fonction entière* $F(z)$ *satisfaisant aux conditions suivantes ; quel que soit* $\varepsilon > 0$, *on a, pour* $|z| = r > r_\varepsilon$:

$$|F(z)| \leq 2(A+\varepsilon)re^{h'y} \qquad (y \geq 0),$$
$$|F(z)| \leq 2(A+\varepsilon)re^{-hy} \qquad (y \leq 0);$$

et quel que soit $v > 0$, *on a, pour* $|x| > \alpha_{\varepsilon,v}$, $|y| < v$:

$$|F(z)| \leq (A+\varepsilon)re^{h'y} \qquad (y \geq 0),$$
$$|F(z)| \leq (A+\varepsilon)re^{-hy} \qquad (y \leq 0).$$

Remarquons que le théorème I peut être énoncé pour les fonctions F appartenant à une classe L_p quelconque ($1 \leq p \leq \infty$, $L_\infty \equiv B$), mais lorsque, par exemple, $p = 1$ ou $p = 2$ on retombe sur des théorèmes faciles et bien connus, car, alors, la condition (1) équivaut au fait que la transformée de Fourier de F s'annule pour $u \leq -h'$ et $u \geq h$. L'intérêt du cas $p = \infty$ relève en particulier, du fait que, pour $h = h' = 0$, on retrouve le théorème également très connu, mais bien moins élémentaire que ceux qui correspondent au cas p fini et qui fournit le premier théorème Taubérien général de Wiener. Le théorème II fournit également, lorsque $h = h' = 0$, un théorème Taubérien bien connu de Wiener conduisant au théorème de Ikehara. D'ailleurs, la partie de notre démonstration qui fournit le fait qu'à partir de (1) [ou respectivement de (2)], avec $k(u) \neq 0$ sur R, on a $F \equiv 0$ (ou respectivement $F \equiv$ const.) est très rapide.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonction ζ de Riemann et nombres de Bernoulli.*
Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

On sait que pour x entier positif, on a

$$(1) \qquad \frac{1}{1^2}+\frac{1}{2^2}+\ldots+\frac{1}{x^2}=\frac{\pi^2}{6}-\frac{1}{x}+\frac{1}{2}\frac{1}{x^2}-B_1\frac{1}{x^3}+B_2\frac{1}{x^5}-\ldots$$

B_1, B_2, ... étant les nombres de Bernoulli.

M. Schwering ([1]) a montré que le premier membre de la relation précédente pouvait s'écrire

$$(2) \qquad \frac{\pi^2}{6}-\frac{1}{x+1}-\frac{1}{2}\frac{1}{(x+1)(x+2)}-\ldots-\frac{(k-1)!}{k(x+1)(x+2)\ldots(x+k)}-\ldots$$

Nous nous proposons, compte tenu de ce résultat, d'établir une relation entre la fonction ζ généralisée de Riemann et les nombres de Bernoulli.

Considérons l'expression

$$\frac{e^t}{e^t-1}=\frac{t\,e^{-t}}{1-e^{-t}}.$$

Pour $t>0$, nous pouvons écrire

$$\frac{t\,e^{-t}}{1-e^{-t}}=-\frac{e^{-t}\operatorname{Log}[1-(1-e^{-t})]}{1-e^{-t}}=e^{-t}\left[1+\frac{1-e^{-t}}{2}+\ldots+\frac{(1-e^{-t})^{k-1}}{k}+\ldots\right].$$

Or, au sens de Laplace, on a la correspondance

$$e^{-t}(1-e^{-t})^{k-1}\supset\frac{(k-1)!}{(s+1)(s+2)\ldots(s+k)} \qquad [\mathrm{R}(s)>-1].$$

Ainsi, en supposant s réel et positif, nous pouvons écrire

$$\frac{t\,e^{-t}}{1-e^{-t}}\supset\frac{1}{s+1}+\frac{1}{2}\frac{1}{(s+1)(s+2)}+\ldots+\frac{(k-1)!}{k(s+1)\ldots(s+k)}+\ldots$$

Dans les mêmes conditions relatives à s, on a d'autre part

$$\frac{t\,e^{-t}}{1-e^{-t}}\supset\zeta(2,s+1)=\sum_{r=0}^{\infty}\frac{1}{(s+1+r)^2}$$

et il apparaît que pour $s>0$,

$$(3) \qquad \zeta(2,s+1)=\frac{1}{s+1}+\frac{1}{2}\frac{1}{(s+1)(s+2)}+\ldots+\frac{(k-1)!}{k(s+1)\ldots(s+k)}+\ldots$$

(*) Séance du 21 mars 1955.

([1]) *Math. Ann.*, **52**, 1899, p. 171.

En revenant à (1), nous avons donc pour s réel, entier et positif

$$\frac{\pi^2}{6}-\zeta(2, s+1)=\frac{1}{1^2}+\frac{1}{2^2}+\ldots+\frac{1}{s^2}=\frac{\pi^2}{6}-\frac{1}{s}+\frac{1}{2s^2}-\frac{B_1}{s^3}+\ldots,$$

d'où les deux relations

$$\zeta(2, s+1)=\frac{\pi^2}{6}-\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}-\ldots-\frac{1}{s^2},$$

$$\zeta(2, s+1)=\frac{1}{s}-\frac{1}{2s^2}+\frac{B_1}{s^3}-\frac{B_2}{s^5}+\ldots,$$

la première s'écrivant d'ailleurs aussi

$$\frac{1}{1^2}+\frac{1}{2^2}+\ldots+\frac{1}{s^2}+\ldots=\frac{\pi^2}{6},$$

relation connue.

Notons de plus que le second membre de (3) est aussi égal à

$$\frac{d^2}{ds^2}\operatorname{Log}\Gamma(s+1),$$

d'où la relation, pour s entier positif,

$$\frac{d^2}{ds^2}\operatorname{Log}\Gamma(s+1)=\frac{1}{s}-\frac{1}{2s^2}+\frac{B_1}{s^3}-\frac{B_2}{s^5}-\ldots.$$

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur un théorème de N. Wiener.* Note (*) de M. **Aimé Fuchs**, présentée par M. Émile Borel.

N. Wiener (¹) a démontré que les trajectoires du mouvement brownien réel séparable défini dans un intervalle fini $[T_0, T_1]$, $T_0 < T_1$, sont, dans cet intervalle, presque sûrement (p. s.) des fonctions continues. En d'autres termes les solutions de l'équation différentielle stochastique

$$dX(t)=b\,dt+\sqrt{a}\,d\Xi(t) \tag{1}$$

[où $a \geqq 0$ et b sont des constantes réelles et $\Xi(t)$ la fonction aléatoire (f. a.) du processus de Wiener-Lévy] sont p. s. des fonctions continues.

L'objet de cette Note est d'étendre ce théorème à la classe des f. a. réelles qui peuvent être décrites dans $[T_0, T_1]$ par une équation différentielle stochastique de la forme

$$dX(t)=b[t, X(t)]\,dt+\sqrt{a[t, X(t)]}\,d\Xi(t) \tag{2}$$

[où $a(.,.) \geqq 0$ et $b(.,.)$ sont des fonctions réelles mesurables de leurs arguments et $\Xi(t)$ la f. a. du processus de Wiener-Lévy].

(*) Séance du 14 mars 1955.

(¹) *J. Math. Math. Inst. Techn.*, 2, 1923, p. 131.

Notons que toute solution de (2) représente nécessairement la f. a. d'un processus réel de Markoff, qui, lorsque $a(.,.)$ et $b(.,.)$ sont des constantes, se réduit à un processus équivalent à celui de Wiener-Lévy.

THÉORÈME 1. — *Si les coefficients $a(.,.)$ et $b(.,.)$ de (2) satisfont aux conditions suivantes :*

$$a(t, x) \leqq K_1 < \infty,$$
$$|b(t, x)| \leqq K_2 < \infty,$$
$$E\{|\sqrt{a[u, X(u)]} - \sqrt{a[u, X(t)]}|^2 | X(t) = x\} \leqq K(u-t)^{\eta}, \qquad \eta > 0, \qquad t < u,$$

toute solution de (2) est p. s. une fonction continue.

Le principe de la démonstration consiste à montrer que dans les conditions indiquées on a

$$\lim_{\Delta t \downarrow 0} \frac{1}{\Delta t} P\{|X(t+\Delta t) - X(t)| > \varepsilon \,|\, X(t) = x\} = 0 \qquad \text{quel que soit } \varepsilon > 0,$$

la limite étant uniforme par rapport à $x \in (-\infty, +\infty)$ et à $t \in (T_0, T_1)$.

Un théorème de J. R. Kinney ([2]) montre alors que cette condition implique que $X(t)$ est p. s. une fonction continue dans $[T_0, T_1]$.

Notons que ce théorème n'implique aucune hypothèse quant à l'existence des moments de la solution $X(t)$. Il peut d'ailleurs être considéré comme la réciproque d'un théorème que nous avons énoncé antérieurement ([3]).

THÉORÈME 2. — *Posons $\varphi_c(h) = c\sqrt{2h \log 1/h}$.*

Dans les conditions du théorème 1, avec $\eta > 1$ toutefois, toute solution de (2) admet un module de continuité p. s., valable uniformément dans $[T_0, T_1]$, à

([2]) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 74, 1953, p. 280.

([3]) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1137, théor. 2.

Notons à ce propos que les hypothèses que nous avons faites dans cette Note pour l'existence des coefficients $a(t, x)$ et $b(t, x)$ ne sont pas tout à fait suffisantes, comme l'a fait remarquer J. L. Doob. Voici une hypothèse supplémentaire qui assure l'existence du coefficient $b(t, x)$, une hypothèse analogue peut être faite pour $a(t, x)$.

Soit $\beta(I) = E\{\Delta_I X(t)\}$, où $\Delta_I X(t)$ désigne l'accroissement de la f. a. $X(t)$ dans l'intervalle $I \subset [T_0, T_1]$. On a, si $\{I_k\}$, $k = 1, 2, \ldots, n$ est un ensemble *fini* d'intervalles disjoints de $[T_0, T_1]$:

$$\beta\left(\sum_{k=1}^{n} I_k\right) = \sum_{k=1}^{n} \beta(I_k).$$

Nous ferons alors l'hypothèse

$$\sum_{k=1}^{n} |\beta(I_k)| < K < \infty$$

pour tout ensemble *fini* d'intervalles disjoints $I_k \subset [T_0, T_1]$.

savoir $\varphi_c(h)$ pour $c > \sqrt{K_1}$; en d'autres termes, on a, avec probabilité 1 :

$$|X(t+h) - X(t)| \leq \varphi_c(h) \quad \text{pour} \quad c > \sqrt{K_1}$$

et ceci uniformément par rapport à $t \in [T_0, T_1]$.

Ce théorème étend un résultat de R. Fortet, qui suppose $a(t, x) \equiv 1$ [4].

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelle estimation du coefficient de corrélation d'un caractère avec le facteur général ou un facteur de groupe et son écart type, en analyse factorielle.* Note de M. **Pierre Delaporte**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Pour le schéma d'analyse factorielle de Spearman on donne l'estimation à écart type minimum du coefficient de corrélation entre un caractère et le facteur général ou un facteur de groupe, l'écart type de cette estimation et on montre que sa distribution tend vers la loi de Laplace-Gauss.

Les méthodes d'analyse factorielle proposées à la suite des travaux de C. Spearman supposent que chacun des caractères mesurés peut être décomposé en une somme d'un facteur général, d'un facteur spécifique et éventuellement de facteurs de groupe, tous statistiquement indépendants les uns des autres.

Désignons par A, B, C, ..., L les l caractères étudiés, par Γ le facteur général, par ρ le coefficient de corrélation totale théorique et par r sa valeur empirique.

J'ai montré [1] qu'en utilisant la relation

$$(1) \qquad \rho^2_{A\Gamma} = \frac{\rho_{AB}\rho_{AC}}{\rho_{BC}} = \frac{\rho_{AB}\rho_{AD}}{\rho_{BD}} = \ldots$$

on obtenait une estimation à écart type minimum $r^2_{A\Gamma}$ de $\rho^2_{A\Gamma}$ au moyen d'une moyenne pondérée de la forme

$$r^2_{A\Gamma} = \frac{\sum_{ij} \frac{r_{Ai} r_{Aj}}{r_{ij}}}{\sum_{ij} \frac{1}{W_{A.ij}}}, \quad \text{où} \quad W_{A.ij} = (v^2_{Ai} + v^2_{Aj} + v^2_{ij} + v^2_{Ai}v^2_{Aj})(1 + 3v^2_{ij}) + 5v^4_{ij} + \ldots,$$

v_{Ai}, ... désignant le coefficient de variation du coefficient de corrélation entre Ai, ...

L'estimation $r^2_{A\Gamma}$ a une distribution, autour de $\rho^2_{A\Gamma}$, qui tend vers la loi de Laplace-Gauss quand l croît; son écart type est $\sigma_{r^2_{A\Gamma}} = \rho^2_{A\Gamma} / \left(\sum_{ij} (1/W_{A.ij})\right)^{\frac{1}{2}}$.

[4] *J. Math. pures et appl.*, 1943, p. 177.

[1] *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 525, formule (4).

Pour l'interprétation des résultats numériques d'une analyse factorielle de données empiriques, il serait plus pratique d'obtenir une estimation $r_{A\Gamma}$ de $\rho_{A\Gamma}$ qui présente une loi de distribution simple.

La relation (1) peut se mettre sous la forme

$$(2) \qquad |\rho_{A\Gamma}| = \left(\frac{\rho_{AB}\rho_{AC}}{\rho_{BC}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\rho_{AB}\rho_{AD}}{\rho_{BD}}\right)^{\frac{1}{2}} = \ldots.$$

Si l'on cherche une moyenne pondérée des divers termes de (2) telle que, si l'on remplace les ρ par leurs valeurs empiriques r, l'estimation $r_{A\Gamma}$ de $\rho_{A\Gamma}$ ait l'écart type minimum, on obtient

$$r_{A\Gamma} = \pm \frac{\sum_{ij}\left(\frac{r_{Ai}r_{Aj}}{r_{ij}}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\sigma^2_{A,ij}}}{\sum_{ij}\frac{1}{\sigma^2_{A,ij}}} \qquad (i \neq j \neq A),$$

où $\sigma_{A,ij}$ est l'écart type de $(r_{Ai}r_{Aj}/r_{ij})^{1/2}$:

$$\sigma^2_{A,ij} = \left(\frac{\rho_{Ai}\rho_{Aj}}{4\rho_{ij}}\right)\{(v^2_{Ai} + v^2_{Aj} + v^2_{ij} + v^2_{Ai}v^2_{Aj})(1 + 3v^2_{ij}) + 5v^4_{ij} + \ldots\} = \frac{\rho_{Ai}\rho_{Aj}}{4\rho_{ij}}W_{A,ij} = \frac{1}{4}\rho^2_{A\Gamma}W_{A,ij},$$

d'où l'estimation à écart type minimum

$$(3) \qquad r_{A\Gamma} = \pm \frac{\sum_{ij}\left(\frac{r_{Ai}r_{Aj}}{r_{ij}}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{W_{A,ij}}}{\sum_{ij}\frac{1}{W_{A,ij}}} \qquad (i \neq j \neq A).$$

les sommes $\sum_{ij}$ sont étendues à tous les $(1/2)(l-1)(l-2)$ couples de caractères ne comprenant pas A, si ces caractères ne sont liés que par un facteur général. S'il existe des facteurs de groupe, les sommes ne devront être étendues qu'aux couples ij tel qu'aucun des ρ_{ij}, ρ_{Ai}, ρ_{Aj} ne fasse intervenir de facteur de groupe.

Si l'on applique la formule (3) à l'estimation du facteur général, on prendra $v_{ij} = (1 - r^2_{ij})/(r_{ij}\sqrt{n-1})$. Si au contraire on estime un facteur de groupe Δ d'après les résidus $r'_{ij} = r_{ij} - r_{i\Gamma}r_{j\Gamma}$ obtenus après élimination du facteur général Γ, on remplace v_{ij} par $v'_{ij} = \sigma_{r'ij}/r'_{ij}$ où

$$\sigma^2_{r'_{ij}} = \sigma^2_{r_{ij}} + \sigma^2_{r_{i\Gamma}}r^2_{j\Gamma} + \sigma^2_{r_{j\Gamma}}r^2_{i\Gamma} + \sigma^2_{r_{i\Gamma}}\sigma^2_{r_{j\Gamma}}.$$

L'écart type du coefficient de corrélation d'un caractère A avec le facteur général Γ, estimé au moyen de la formule (3) est donné par

$$(4) \qquad \sigma_{r_{A\Gamma}} = \left(\sum_{ij}\frac{1}{\sigma^2_{A,ij}}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\rho_{A\Gamma}}{2\left(\sum_{ij}\frac{1}{W_{A,ij}}\right)^{\frac{1}{2}}}.$$

L'écart type du coefficient de corrélation d'un caractère A avec le facteur de groupe Δ, estimé avec la formule (3) appliquée aux résidus r'

$$(5)\qquad r_{A\Delta} = \pm \frac{\sum_{ij} \left(\frac{r'_{Ai} r'_{Aj}}{r'_{ij}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{W'_{A.ij}}}{\sum_{ij} \frac{1}{W'_{A.ij}}} \qquad (i \neq j \neq A)$$

serait

$$(6)\qquad \sigma_{r_{A\Delta}} = \frac{\rho_{A\Delta}}{2\left(\sum_{ij} \frac{1}{W'_{A.ij}} \right)^{\frac{1}{2}}},$$

W' étant calculé au moyen des r' et σ'. Les $\sum_{ij}$ des équations (5) et (6) sont étendues aux caractères ayant en commun le facteur de groupe Δ, sans en avoir d'autres.

Les lois de distribution de $r_{A\Gamma}$ autour de $\rho_{A\Gamma}$ ou de $r_{A\Delta}$ autour de $\rho_{A\Delta}$ tendent vers une loi de Laplace-Gauss lorsque le nombre des termes de $\sum_{ij}$ est grand, car (3) et (5) sont des moyennes arithmétiques.

Remarquons que l'écart type de $r_{A\Gamma}$ calculé d'après l'estimation en $r^2_{A\Gamma}$ a la même valeur que celui de la formule (4) d'après l'estimation en $r_{A\Gamma}$, et ceci se rattache à une propriété générale.

RELATIVITÉ. — *Équations approximatives de la théorie unitaire d'Einstein Schrodinger.* Note (*) de M. **Marcel Lenoir**, présentée par M. Joseph Pérès.

A. Lichnerowicz a prouvé [1] que, dans la théorie unitaire d'Einstein-Schrodinger, on doit choisir $\bar{l}_{\alpha\beta}$, mineur normalisé de $g^{(\alpha\beta)}$ (ou un tenseur proportionnel) comme tenseur métrique. On se propose de faire une étude approximative des équations de la théorie en utilisant ce nouveau tenseur.

I. Résolution de la connexion par approximations successives. — *a*. Lemme. — *La connexion* $L^{\alpha}_{\beta\gamma}$ *est définie par les équations*

$$\partial_\lambda g^{\alpha\beta} + g^{\gamma\beta} L^{\alpha}_{\gamma\lambda} + g^{\alpha\gamma} L^{\beta}_{\lambda\gamma} = 0.$$

(*) Séance du 21 mars 1955.

[1] *Journ. Rat. Mech. and Anal.*, 3, 1954, p. 487-521. Les notations sont celles de M. Lichnerowicz mais on a surligné $\bar{l}_{\alpha\beta}$, $\overline{\left| \begin{smallmatrix} \alpha \\ \beta\gamma \end{smallmatrix} \right|}$, $\bar{\nabla}_\alpha$, $\bar{m}^{\alpha\beta}$ afin de pouvoir utiliser ultérieurement ces mêmes notations non surlignées.

Les opérations qui permettent de former les symboles de Christoffel donnent

$$(1)\quad \begin{aligned} L^{\tau}_{\rho\lambda} = \left|\begin{matrix}\bar{\tau}\\ \rho\lambda\end{matrix}\right| &+ \frac{1}{2}\bar{l}^{\tau\mu}[\bar{l}_{\lambda\beta}\bar{l}_{\alpha\rho}\partial_{\mu}\bar{m}^{\alpha\beta} - \bar{l}_{\mu\beta}\bar{l}_{\alpha\lambda}\partial_{\rho}\bar{m}^{\alpha\beta} - \bar{l}_{\rho\beta}\bar{l}_{\alpha\mu}\partial_{\lambda}\bar{m}^{\alpha\beta}]. \\ &+ \frac{1}{2}\left[\begin{matrix}\bar{m}^{\gamma}_{\lambda}\bar{l}^{\tau\mu}\bar{l}_{\alpha\rho}L^{\alpha}_{\gamma\mu} + \bar{m}_{\rho}{}^{\gamma}\bar{l}_{\lambda\beta}\bar{l}^{\tau\mu}L^{\beta}_{\mu\gamma} - \bar{m}^{\gamma}{}_{\rho}L^{\tau}_{\gamma\lambda} \\ - \bar{m}_{\lambda}{}^{\gamma}L^{\tau}_{\rho\gamma} - \bar{m}^{\tau\gamma}\bar{l}_{\rho\beta}L^{\beta}_{\lambda\gamma} - \bar{m}^{\gamma\tau}\bar{l}_{\alpha\lambda}L^{\alpha}_{\gamma\rho}\end{matrix}\right], \end{aligned}$$

en désignant par $\left|\begin{matrix}\bar{\tau}\\ \rho\lambda\end{matrix}\right|$ les symboles de Christoffel associés à $\bar{l}_{\alpha\beta}$ et en posant

$$\bar{m}^{\alpha\beta} = g^{(\alpha\beta)}.$$

b. Approximations successives. — Si l'on suppose que les $\bar{m}_{\alpha\beta}$ sont petits et du premier ordre par rapport aux $\bar{l}_{\alpha\beta}$ tandis que les dérivées $\partial_{\gamma}\bar{m}_{\alpha\beta}$ sont d'ordre égal (ou supérieur) à 1, les formules (1) se prêtent à une résolution par approximations successives.

En négligeant les termes du troisième ordre, on obtient

$$\underset{2}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)} = \left|\begin{matrix}\bar{\tau}\\ \rho\lambda\end{matrix}\right| + \frac{1}{2}[\bar{m}^{\gamma}{}_{\rho}\bar{\nabla}_{\gamma}\bar{m}_{\lambda}{}^{\tau} + \bar{m}_{\lambda}{}^{\gamma}\bar{\nabla}_{\gamma}\bar{m}^{\tau}{}_{\rho} + \bar{m}^{\gamma\tau}(\bar{\nabla}_{\rho}\bar{m}_{\lambda\gamma} + \bar{\nabla}_{\lambda}\bar{m}_{\rho\gamma})],$$

$$\underset{2}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)} = \frac{1}{2}[\bar{\nabla}^{\tau}\bar{m}_{\rho\lambda} - \bar{\nabla}_{\lambda}\bar{m}^{\tau}{}_{\rho} - \bar{\nabla}_{\rho}\bar{m}_{\lambda}{}^{\tau}].$$

Dans ces formules $\bar{\nabla}_{\tau}$ est l'opérateur de dérivation covariante lié à $\left|\begin{matrix}\bar{\alpha}\\ \beta\gamma\end{matrix}\right|$.

En omettant les termes du quatrième ordre, on trouve

$$\underset{3}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)} = \underset{2}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)},$$

$$\begin{aligned} \underset{3}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)} = &\frac{1}{2}(\bar{\nabla}^{\tau}\bar{m}_{\rho\lambda} - \bar{\nabla}_{\lambda}\bar{m}^{\tau}{}_{\rho} - \bar{\nabla}_{\rho}\bar{m}_{\lambda}{}^{\tau}) + \frac{1}{2}\bar{m}^{\tau\gamma}\bar{m}^{\beta}{}_{\gamma}\bar{\nabla}_{\beta}\bar{m}_{\rho\lambda} \\ &+ \frac{1}{2}\left[\begin{matrix}\bar{m}^{\gamma}{}_{\lambda}\bar{m}^{\beta}{}_{\rho}(\bar{\nabla}_{\gamma}\bar{m}^{\tau}{}_{\beta} + \bar{\nabla}^{\tau}\bar{m}_{\gamma\beta} + \bar{\nabla}_{\beta}\bar{m}_{\gamma}{}^{\tau}) \\ + \bar{m}^{\alpha\tau}\bar{m}_{\rho}{}^{\gamma}(\bar{\nabla}_{\alpha}\bar{m}_{\gamma\lambda} + \bar{\nabla}_{\lambda}\bar{m}_{\gamma\alpha}) + \bar{m}^{\alpha\tau}\bar{m}^{\gamma}{}_{\lambda}(\bar{\nabla}_{\rho}\bar{m}_{\gamma\alpha} + \bar{\nabla}_{\alpha}\bar{m}_{\gamma\rho})\end{matrix}\right]. \end{aligned}$$

Si l'on place inférieurement l'indice k pour désigner l'ordre de l'approximation obtenue en négligeant les termes d'ordre $k+1$, on trouve

$$\underset{2k}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)} \equiv \underset{2k+1}{L}{}^{\tau}_{(\rho\lambda)}, \qquad \underset{2k-1}{L}{}^{\tau}_{[\rho\lambda]} \equiv \underset{2k}{L}{}^{\tau}_{[\rho\lambda]}.$$

Les hypothèses faites sur $\bar{m}_{\alpha\beta}$ montrent que

$$g_{(\rho\lambda)} = \bar{l}_{\rho\lambda} + \bar{m}_{\gamma\lambda}\bar{m}_{\rho}{}^{\gamma} \qquad \text{(au 2}^{\text{e}}\text{ ordre)},$$
$$g_{[\rho\lambda]} = \bar{m}_{\rho\lambda} + \bar{m}_{\rho}{}^{\alpha}\bar{m}_{\alpha\tau}\bar{m}^{\tau}{}_{\lambda} \qquad \text{(au 3}^{\text{e}}\text{ ordre)},$$

on ne peut donc pas confondre $g_{(\lambda\rho)}$ et $\bar{l}_{\rho\lambda}$ dans l'approximation du deuxième ordre.

2. LES ÉQUATIONS DU CHAMP (au 3e ordre). — *a. L'équation qui signifie que le vecteur de torsion* $L^{\tau}_{[\rho\tau]}$ est nul s'écrit

$$\bar{\nabla}_{\tau}\bar{m}_{\rho}{}^{\tau} + \frac{1}{4}\bar{m}^{\tau}{}_{\rho}\partial_{\tau}(\bar{m}^{\alpha\beta}\bar{m}_{\alpha\beta}) = 0.$$

b. L'équation anti-symétrique devient

$$\partial_\rho s_\lambda - \partial_\lambda s_\rho = \bar{\nabla}_\tau \underset{3}{\mathrm{L}}{}^{\tau}_{[\rho\lambda]}.$$

c. L'équation symétrique devient, en désignant par $\overline{\mathrm{R}}_{0(\rho\lambda)}$ le tenseur de Ricci associé à $\bar{l}_{\alpha\beta}$ et à $\left|\begin{smallmatrix}\bar{\alpha}\\ \beta\gamma\end{smallmatrix}\right|$:

$$\begin{aligned}
0 = \overline{\mathrm{R}}_{0(\rho\lambda)} &+ \frac{1}{2}(\bar{\nabla}_\tau \overline{m}^{\mu}{}_{\rho})(\bar{\nabla}_\mu \overline{m}_{\lambda}{}^{\tau}) + \frac{1}{2}(\bar{\nabla}_\tau \overline{m}_{\mu\rho})(\bar{\nabla}^\tau \overline{m}^{\mu}{}_{\lambda}) \\
&+ \frac{1}{4}\bar{\nabla}_\rho \overline{\bar{\nabla}_\lambda}(\overline{m}^{\alpha\beta}\overline{m}_{\alpha\beta}) - \frac{1}{4}(\bar{\nabla}_\rho \overline{m}_{\mu\tau})(\bar{\nabla}_\lambda \overline{m}^{\mu\tau}) \\
&+ \frac{1}{2}\overline{m}^{\gamma\tau}[\bar{\nabla}_\tau(\bar{\nabla}_\rho \overline{m}_{\lambda\gamma}) + \bar{\nabla}_\tau(\bar{\nabla}_\lambda \overline{m}_{\rho\gamma})] \\
&+ \frac{1}{2}[\overline{m}^{\gamma}{}_{\rho}\bar{\nabla}_\tau(\bar{\nabla}_\gamma \overline{m}_{\lambda}{}^{\tau}) + \overline{m}^{\gamma}{}_{\lambda}\bar{\nabla}_\tau(\bar{\nabla}_\gamma \overline{m}_{\rho}{}^{\tau})].
\end{aligned}$$

Enfin on peut montrer que

$$\underset{2k}{\mathrm{R}}{}_{(\rho\lambda)} \equiv \underset{2k+1}{\mathrm{R}}{}_{(\rho\lambda)}, \qquad \underset{2k-1}{\mathrm{R}}{}_{[\rho\lambda]} \equiv \underset{2k}{\mathrm{R}}{}_{[\rho\lambda]}$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la susceptibilité magnétique de la molécule d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jacques Tillieu** et **Jean Guy**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Note précédente (1), nous avons établi une formule générale permettant le calcul des composantes de la susceptibilité magnétique d'une molécule sans moment magnétique permanent, soit

$$(1) \qquad \begin{aligned}\chi_{uv} = &-\frac{e^2}{4mc^2}\sum_j \int \left[\vec{r}_j^{\,2}\,\delta_{uv} - uv\right]\psi_0^2\,d\tau - \frac{2e}{mc}\int \psi_0 g_u \mathrm{M}_v \psi_0\,d\tau \\ &- \frac{h^2}{4\pi^2 m}\int \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,g_u\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,g_v^*\,\psi_0^2\,d\tau,\end{aligned}$$

où ψ_0 est la fonction propre de l'état étudié, δ_{uv} le symbole de Kronecker, M_v une composante de l'opérateur moment orbital électronique total et g_u, g_v des fonctions imaginaires pures ($u, v = x, y, z$).

Les fonctions g devraient satisfaire aux équations d'Euler rendant (1) minimum, mais ces équations n'ont pas de solutions analytiques simples. Il est toutefois possible de remplacer les g par des fonctions approchées convenables comportant des paramètres ajustables.

Cette méthode est applicable au calcul des deux susceptibilités principales

---

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1203.

de la molécule d'hydrogène :

(2) $$\chi_{yy}(=\chi_{xx}) = -\frac{e^2}{4mc^2}\sum_{i=1}^{2}\int (x_i^2+z_i^2)\,\psi_0^2\,d\tau - \frac{2e}{mc}\int \psi_0 g_y M_y \psi_0\,d\tau - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\int \left|\overrightarrow{\text{grad}}\,g_y\right|^2 \psi_0^2\,d\tau,$$

(2′) $$\chi_{zz} = -\frac{e^2}{4mc^2}\sum_{i=1}^{2}\int (x_i^2+y_i^2)\,\psi_0^2\,d\tau,$$

χ_{zz} se réduit au seul terme de Langevin ($g_z = 0$, car la molécule présente la symétrie de révolution autour de l'axe Oz).

Nous avons effectué le calcul à partir des deux fonctions ψ_0 suivantes :

a. Une fonction du type produit d'orbitales moléculaires ([2])

(3) $$\psi_{\text{I}}(1,2) = N\left[\exp\left(-\frac{1,197}{a_0}\rho_{A_1}\right)+\exp\left(-\frac{1,197}{a_0}\rho_{B_1}\right)\right] \times\left[\exp\left(-\frac{1,197}{a_0}\rho_{A_2}\right)+\exp\left(-\frac{1,197}{a_0}\rho_{B_2}\right)\right],$$

avec ρ (distance internucléaire d'équilibre) $= 0,73.10^{-8}$ cm.

b. une fonction du type Heitler-London ([3])

(4) $$\psi_{\text{II}}(1,2) = N'\left[\exp\left\{-\frac{1,166}{a_0}(\rho_{A_1}+\rho_{B_2})\right\}+\exp\left\{-\frac{1,166}{a_0}(\rho_{A_2}+\rho_{B_1})\right\}\right]$$

avec $\rho = 0,74.10^{-8}$ cm.

Des considérations de symétrie et l'examen de l'équation d'Euler correspondant à (1) montrent que g_y satisfait en coordonnées cylindriques à la double relation

(5) $$g_y(r, z, \varphi) = ih(r, z)\cos\varphi, \qquad \text{avec} \quad h(r, -z) = -h(r, z).$$

Nous avons effectué le calcul pour chacune des fonctions ψ_{I} et ψ_{II} en prenant

(6) $$h(r, z) = arz$$

et

(6′) $$h(r, z) = brz + cr^2z,$$

où a, b, c sont les paramètres ajustables.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous où l'on a mis en évidence certains termes intermédiaires :

(Valeurs molaires $\times 10^6$ u. e. m.).

				g_y à 1 paramètre.			g_y à 2 paramètres.			
Fonction φ_0.	χ_{zz}.	χ^{L}_{yy}.	χ^{L}.	χ^{+}_{yy}.	χ_{yy}.	χ.	χ^{+}_{yy}.	χ_{yy}.	χ.	Δ.
ψ_{I}........	3,50	4,27	4,01	−0,14	4,13	3,92	−0,14	4,13	3,92	0,63
ψ_{II}........	3,65	4,51	4,22	−0,17	4,34	4,11	−0,17	4,34	4,11	0,69

([2]) C. A. Coulson, *Trans. Far. Soc.*, 33, 1937, p. 1479.

([3]) S. C. Wang, *Phys. Rev.*, 31, 1928, p. 579.

χ^{L}_{yy} = 1ère intégrale de (2) (terme de Langevin);
χ^{+}_{yy} = 2e et 3e intégrales de (2) (terme correctif);
$\chi^{L} = 2/3\,\chi^{L}_{yy} + 1/3\,\chi_{zz}$;
$\chi = 2/3\,\chi_{yy} + 1/3\,\chi_{zz}$ (susceptibilité moyenne);
$\Delta = \chi_{yy} - \chi_{zz}$ (anisotropie magnétique).

En conclusion : 1° Les valeurs calculées sont en accord très satisfaisant avec les valeurs expérimentales de χ : 3,94 (4) et 3,99 (5).

2° Le terme de Langevin représente ici presque toute la susceptibilité magnétique, le terme correctif n'intervenant guère que pour 3 à 4 %.

3° Le terme correctif varie très peu avec le nombre de paramètres des fonctions employées. Il semble donc légitime, pour ce type de fonctio n de se limiter à un seul paramètre, ce qui simplifie beaucoup le calcul.

4° Il convient de remarquer que nous avons trouvé, à partir de ψ_{II} $\chi^{L} = 4,22$ au lieu de 4,71, valeur précédemment indiquée par S. C. Wang [6] pour la même fonction.

5° On trouve pour l'anisotropie magnétique molaire une valeur de l'ordre de 0,6-0,7.10^{-6} *u.é.m.* Il n'existe pas de valeur expérimentale de comparaison.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'utilisation, en paléomagnétisme, de la désaimantation par champs alternatifs.* Note (*) de M. **Émile Thellier** et Mlle **Francine Rimbert**, présentée par M. Charles Maurain.

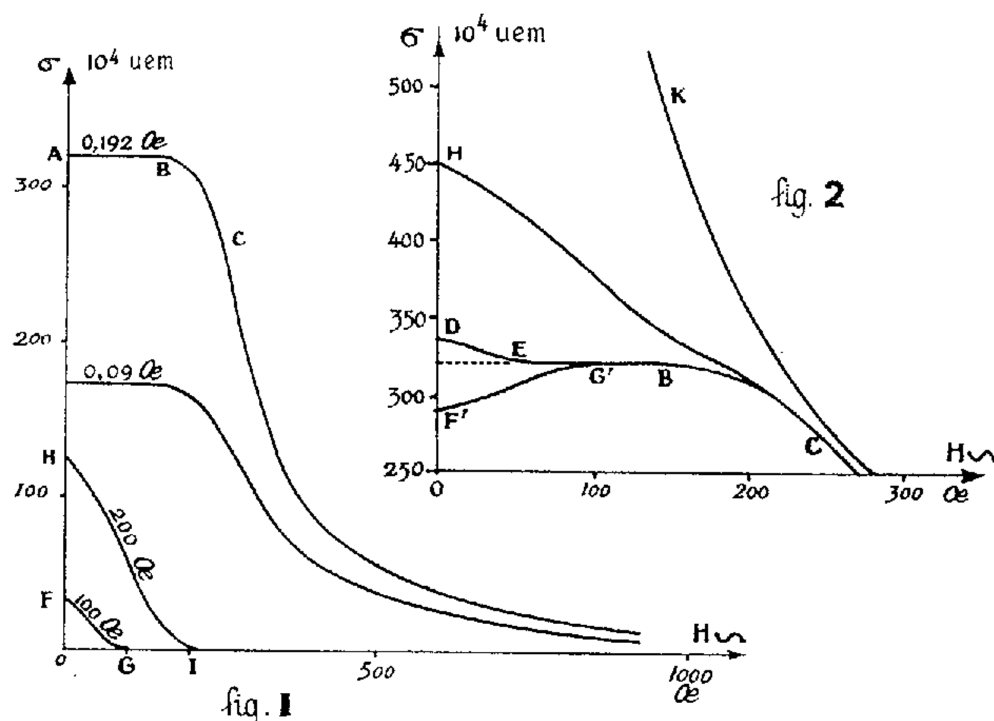
Dans une Note récente (1), nous avons indiqué des précautions à prendre quand on étudie l'action de champs magnétiques alternatifs sur les divers types d'aimantations rémanentes que peuvent porter les roches et les terres cuites, matériaux des recherches paléomagnétiques. Nous voudrions maintenant appeler l'attention sur deux difficultés qui viennent des propriétés même des corps en essais, et qui compliquent singulièrement l'analyse des rémanences naturelles :

1. Il est bien connu qu'une aimantation thermorémanente (ATR) et une aimantation rémanente isotherme (ARI) peuvent coexister dans un même corps avec leurs propriétés très différentes (2). Quelques résultats relatifs à l'action de champs alternatifs sur de telles aimantations, prises séparément (3), pourraient inciter à conclure qu'il est possible de détruire

(4) Wills et Hector, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 209; Hector, *ibid.*, 24, 1924, p. 418.
(5) T. Sone, *Phil. Mag.*, 39, 1920, p. 305.
(6) S. C. Wang, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 13, 1927, p. 798.

(*) Séance du 21 mars 1955.
(1) E. Thellier et Mlle F. Rimbert, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.
(2) E. Thellier, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 205-218.
(3) T. Nagata, *Rock-magnetism*, Tokyo, 1953, p. 140.

la seconde sans altérer la première. Nous allons montrer, sur un exemple, que cela n'est exact que dans un domaine limite : celui des aimantations très faibles; comme pour d'autres propriétés, la différence presque radicale qui existe entre ATR et ARI faibles va en s'estompant rapidement quand on s'approche de la rémanence de saturation ([2]), ([4]).



Les courbes des figures 1 et 2 résument une de nos nombreuses séries d'essais. L'objet étudié, en forme de cylindre, est une sorte de roche synthétique, stabilisée par recuit et constituée par de la magnétite en grains fins, dispersés et immobilisés dans un corps non magnétique, au taux de 1 % en masse. Les aimantations mesurées sont des rémanences spécifiques (moment de 1 g d'échantillon), exprimées en u. é. m. Dans des opérations successives, le corps, toujours ramené préalablement à l'état magnétique vierge par chauffage au-dessus de 580° C, est pourvu, suivant son axe, d'aimantations ATR et ARI soit isolées, soit superposées. Dans chaque cas l'aimantation ainsi provoquée est attaquée, à la température ordinaire, par des champs alternatifs parallèles à l'axe, d'intensité maximum H∿ croissante, appliqués comme nous l'avons préconisé ([1]), et l'on trace la courbe de l'aimantation restante σ en fonction de H∿.

Les courbes de la figure 1 correspondent à la destruction d'aimantations isolées : aimantations ARI, d'intensités initiales 32 et 127.10^{-4} dues respectivement à des champs continus de 100 et 200 Oe, ayant agi pendant 30 s à la température ordinaire; aimantations ATR d'intensités initiales 174 et 322.10^{-4}, dues au refroidissement depuis 580° C jusqu'à la température ordinaire dans des champs respectivement de 0,09 et 0,192 Oe. Sur ces courbes, et sur d'autres non tracées ici, on observe

([4]) Mlle J. Roquet, *Ann. Géophys.*, 10, 1954, p. 226-247 et 282-325.

que la pente de la courbe de désaimantation des ARI est forte dès l'origine, et que la désaimantation est totale quand H $\sim$ atteint la valeur du champ continu magnétisant initial. Au contraire, pour les ATR, la courbe présente un long palier à l'origine (dont la longueur décroît d'ailleurs quand l'intensité d'aimantation initiale croît, ce qui peut paraître inattendu); ainsi, dans le cas du corps considéré, des ATR provoquées par des champs très faibles restent insensibles aux champs alternatifs jusqu'à des intensités atteignant 150 Oe.

La figure 2 représente le début des courbes correspondant à la destruction d'une aimantation mixte comportant : une ATR, toujours la même dans ces essais, due au champ 0,192 Oe, une ARI due respectivement, dans les quatre essais successifs, à des champs de 50, 100, 200 et 300 Oe appliqués dans le sens de l'ATR, sauf pour le second appliqué en sens inverse (courbe F'G'BC...). Les deux premières courbes, d'ordonnées initiales 335 et 289.10^{-4} s'obtiendraient exactement en sommant algébriquement les courbes correspondant aux deux aimantations séparées; par exemple, compte tenu de la différence d'échelle en abscisses, la branche F'G' est, au sens près, l'équivalent de FG de la figure 1. L'ARI est détruite d'abord, laissant intacte l'ATR qui disparaît ensuite comme si elle avait été seule. La courbe totale comporte un palier (EB et G'B) qui révèle l'existence des deux aimantations et les sépare en sens et en valeur. Mais l'ARI initiale augmentant, le palier continue à se réduire (courbe HC), puis toute trace de séparation disparaît (courbe K) : l'action des champs alternatifs a alors perdu son pouvoir d'analyse. Ainsi, dans le cas simple d'une roche volcanique portant une ATR originelle souillée ensuite par une ARI, due par exemple à la foudre, l'isolement de l'ATR n'est pas nécessairement possible.

2. En réalité l'effet d'un champ alternatif sur une aimantation donnée dépend non seulement de son intensité maximum mais aussi de sa direction. Dans les essais précédents, le champ alternatif était toujours appliqué suivant la direction de l'aimantation; l'appliquant perpendiculairement, dans de nouveaux essais, nous avons trouvé une efficacité beaucoup moindre; par exemple, l'ARI due à un champ de 100 Oe, complètement détruite par un champ alternatif parallèle de 100 Oe, n'est réduite que de 40 % environ pour le même champ agissant transversalement. Or, pour des aimantations naturelles mixtes, la direction de chaque composante est inconnue; si le champ alternatif agit (dans les plus mauvaises conditions), suivant l'ATR et perpendiculairement à l'ARI, la possibilité de séparation se trouve encore considérablement réduite.

MAGNÉTISME. — *Sur le comportement magnétique des ions du premier groupe de transition, de $3d^5$ à $3d^{10}$, à l'état d'amidosulfonate.* Note (*) de MM. **Nicolas Perakis** et **Triphon Karantassis**, transmise par M. Gabriel Foëx.

1. Dans une Note préliminaire ([1]) nous avons exposé les résultats d'une étude cryomagnétique des ions Ni^{2+}, Co^{2+} et Fe^{2+} à l'état d'amidosulfonate $[NH_2SO_3]_2M^{2+}$. Nous nous proposions de déterminer la relation « moment magnétique, configuration de l'ion » en faisant varier le nombre atomique, du calcium au zinc, la valence de l'ion et le reste de la molécule demeurant inchangés. Cette unification des structures moléculaires et des valences — identité de l'état de dilution magnétique et des liaisons chimiques — devait, à notre sens, rendre cette relation plus cohérente, les valeurs obtenues étant comparables entre elles, aux erreurs d'expérience près. Certes, l'erreur expérimentale peut varier sensiblement d'une valeur à l'autre, l'erreur chimique notamment — l'approximation avec laquelle la formule chimique théorique est réalisée dans chaque préparation — souvent négligée, difficile à estimer avec précision et en général nettement supérieure aux erreurs de mesure.

2. Ici, ces erreurs sont inférieures à 1 %, ainsi qu'en témoignent les constantes de Curie du tableau ci-après qui contient les données essentielles d'une étude cryomagnétique des amidosulfonates de zinc, cuivre, nickel, cobalt, fer et manganèse.

Tous ces sels, préparés par l'un de nous, étaient magnétiquement purs, sauf, peut-être, celui de zinc, de peu de portée dans ce travail. Le sel de cuivre — deux échantillons préparés de deux manières différentes — et le sel de manganèse — contenaient trois molécules d'eau de coordination, les autres étaient anhydres. Le diamagnétisme du reste de la molécule a été déduit de l'étude de NH_2SO_3K :

$$\chi(NH_2SO_3)_2^{--} = 2(\chi_{NH_2SO_3K} - \chi_{K^+}) = 2(54,1 + 14,9).10^{-6} = -78,4.10^{-6}.$$

Les sels de chrome, vanadium, titane et scandium, préparés par Johnson et Matthey, de Londres, n'étaient pas bien définis, et il ne semble pas qu'ils puissent être obtenus à l'état pur. Les analyses chimiques indiquaient un mélange de valences, avec prédominance de la valence ou covalence 3^+ dans les préparations de vanadium et de chrome; prédominance confirmée par une étude cryomagnétique du sel de chrome, traduite d'ailleurs dans le plan $1/\chi$, T par une courbe continue.

(*) Séance du 21 mars 1955.

([1]) N. Perakis et T. Karantassis, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1267.

Ion.	Int. temp. (°K).	$C_A = \chi_A(T - \Theta)$.	Θ.	p.	p_s.	p_m.
Mn^{2+}, $3d^5$.........	289 — 85	4,098 ± 0,022	0	5,75	5,92	5,9
Fe^{2+}, $3d^6$..........	291 — 84	2,729 ± 0,025	—4	4,69	4,90	5,3
Co^{2+}, $3d^7$.........	290 — 84	2,505 ± 0,023	—16	4,49	3,87	4,8
Ni^{2+}, $3d^8$..........	289 — 84	0,965 ± 0,005	0	2,79	2,83	3,2
Cu^{2+}, $3d^9$.........	288 — 85	0,4477 ± 0,0016	+1	1,89	1,73	2,0
	290 — 89	0,451 ± 0,002	0	1,90		
Zn^{2+}, $3d^{10}$.........	286	($\chi_A = -41.10^{-6}$)	—	0,00	0,00	0,0

3. Pour tous les ions du tableau, les valeurs p, moments observés dans les amidosulfonates, sont inférieures aux valeurs p_m, moyennes des moments dans les sels étudiés jusqu'ici (2). Sauf pour l'ion Mn^{2+}, ces moyennes, comparées aux moments théoriques de spin, p_s, indiqueraient une contribution orbitale non négligeable, d'accord avec ce que l'on sait du sens de variation de l'interaction spin-orbite (3). Dans les amidosulfonates la participation de l'orbite au moment ne se manifeste que chez les ions Co^{2+} et Cu^{2+}, les seuls pour lesquels elle soit sûre. Pour l'ion cuivreux notamment, elle a été mise hors de doute par de nombreuses mesures concordantes de susceptibilité et de résonance magnétiques. En posant $g = p/[S(S+1)]^{1/2}$ avec $S = 1/2$ et $p = 1,90$, moment de Cu^{2+} dans l'amidosulfonate, on obtiendrait pour g la valeur 2,19, peu différente de la valeur 2,17 déduite d'observations sur la résonance magnétique du cobalticyanure $[Co(CN)_6]_4Cu_6$, aussi à l'état de poudre (4).

Avec $[NH_2SO_3]_2Co$ on a le seul écart sensible de la loi de Curie ($\Theta = -16$), d'ailleurs normal et plutôt faible pour l'ion cobalteux. Ni^{2+}, Fe^{2+} et Mn^{2+} se comportent comme des ions libres, encore que le déficit de moment observé pour les deux derniers, respectivement de 4 et 3 %, puisse signifier que cette liberté n'est pas totale. Des liaisons de coordination octaédriques d^2sp^3 n'eussent pas été incompatibles avec la présence d'ions trivalents, qui, nous l'avons vu plus haut, prédominent dans le complexe de chrome. Les moments des ions Fe^{3+} et Mn^{3+} coordonnés étant respectivement 1,73 et 2,83, on comprendrait que le déficit de moment soit légèrement inférieur dans le sel de manganèse, d'autant plus que ce sel est hydraté.

En unifiant les structures moléculaires et les valences, on a obtenu pour les ions $3d^n$ que l'amidosulfonate a permis de réaliser ($5 \leq n \leq 10$), avec des moments relativement proches des moments théoriques de spin, des points de Curie très comparables, nuls pour la plupart. On eût peut-être obtenu un Θ

(2) G. Foëx, *Le Magnétisme* (*Institut Inter. de Coopération Intellectuelle*, Paris, 3, 1940, p. 187; P. Selwood, *Magnetochemistry* (Interscience Publishers, New-York, 1943, p. 99).

(3) *Voir* Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons, New-York, 1953, p. 148.

(4) N. Perakis, J. Wucher et H. M. Gijsman, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 243.

différent pour chaque valeur de n, si l'on avait pu réaliser la relation (p, n) avec un même élément dont la valence eut changé avec n. Seul le rhénium, homologue supérieur du manganèse, semble devoir permettre cette réalisation, pour $n < 5$. Voici, d'ailleurs les constantes magnétiques des composés $ReOCl_4$ et $ReCl_6K_2$, particulièrement stables et bien étudiés [5], où le rhénium est respectivement à l'état $5d^1$ $(p_s = 1,73)$ et $5d^3$ $(p_s = 3,87)$: $\Theta = -67$, $p = 1,69$ et $\Theta = -109$, $p = 3,85$. Les écarts de la loi de Curie sont considérables et cependant les moments mesurés sont voisins des valeurs théoriques. — Θ semble croître avec n, mais ce n'est là qu'une simple indication.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les fluctuations de l'émission cathodique des tubes électroniques*. Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre**, **Georges Goudet** et **Pierre Lapostolle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le bruit des tubes provient surtout des fluctuations sur la cathode de la vitesse électronique $U(t)$ et du courant $I(t)$. Des propriétés de $u = U - \overline{U}$ et $i = I - \overline{I}$, on peut déduire les fluctuations dans une section quelconque du faisceau et le bruit dans les circuits d'utilisation ; pour une cathode plane, on peut appliquer le calcul fait par F. B. Llewellynn et L. C. Peterson [1] sur la propagation dans un faisceau sans chevauchement d'électrons, d'un petit signal alternatif. En régime stationnaire, les propriétés du second ordre du bruit dépendent uniquement de la fonction de corrélation $\gamma(\tau)$ correspondant aux fluctuations de u ou à celles de i [2], [3]. Nous étudions ici surtout le bruit dû aux fluctuations de vitesse. Précisons d'abord comment nous définissons U et I à l'émission.

Soient ... t_j, t_{j+1}, ... les instants d'émission des électrons de charge q et de vitesses ..., U_j, U_{j+1}, ...

1° On peut poser que, entre t_j et t_{j+1}, $I(t)$ et $U(t)$ valent $q/(t_{j+1} - t_j)$ et U_j.

2° On peut aussi prendre une moyenne temporelle sur des intervalles plus grands Δt. Si, entre t^n et $t^{n+1} = t^n + \Delta t$, limites de l'intervalle Δ_n, il y a p élec-

---

(5) N. Perakis, *J. Phys.*, 15, 1954, p. 191 ; N. Perakis, T. Karantassis et L. Capatos, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1369 ; W. Schüth et W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.*, 220, 1934, p. 193.

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) *Vacuum tube networks. P. I. R. E.*, 32, 1944, p. 144-166.

(2) A. Blanc-Lapierre, G. Goudet et P. Lapostolle, *Électronique générale*, Eyrolles, Éditeur, Paris, 1953.

(3) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Éditeur, Paris, 1953.

trons émis (en t_k, ... t_{k+p-1}), la vitesse sur Δ_n sera prise égale à

$$\frac{1}{\Delta t}\left[\sum_{j=s}^{j=k+p-2} U_j(t_{j+1}-t_j)+U_{k-1}(t_k-t^n)+U_{k+p-1}(t^{n+1}-t_{k+p-1})\right]$$

et le courant I sera sensiblement égal à $pq/\Delta t$ (du moins pour $p \gg 1$). Les fonctions $U(t)$ et $I(t)$ définies en 2° se déduisent de celles définies en 1° par un filtrage linéaire de gain 1 pour les fréquences $\nu \ll 1/\Delta t$.

La fonction de corrélation γ_u (ou γ_i) dépend de la définition choisie, mais la densité spectrale $\overline{u^2_{\nu\succ 0}}$ (ou $\overline{I^2_{\nu\succ 0}}$), en basse fréquence n'en dépend pas.

Nous avons étudié les deux cas suivants :

A. *Émission électronique régulière* : t_j équidistants (intervalle Δt_0), distribution des vitesses classique à la température T; indépendance statistique des U_j successifs.

B. *Émission électronique irrégulière* : t_j poissonniens; même distribution des vitesses qu'en A; indépendance des U_j entre eux et indépendance des U_j et des t_j.

Les fluctuations de courant sont nulles dans le cas A (*voir* définition 1°); dans le cas B, on retrouve, sur la définition 2°, $\overline{I^2_{\nu\succ 0}} = 2q\overline{I}$.

Passons aux fluctuations de vitesses. Utilisons la définition 1°. On a :

Cas A :

$$(1)\qquad \gamma_u(\tau)=\left[1-\frac{|\tau|}{\Delta t_0}\right]\frac{(4-\pi)kT}{2m} \qquad \text{et} \qquad ({}^4)\ \overline{u^2_{\nu\succ 0}}=(4-\pi)\frac{q}{I_0}\frac{kT}{m}$$

(k = constante de Boltzman, m = masse de l'électron, $I_0 = \overline{I}$)

Cas B :

$$(2)\qquad \gamma_u(\tau)=\frac{(4-\pi)}{2m}kT\,e^{-\frac{I_0|\tau|}{q}} \qquad \text{et} \qquad \overline{u^2_{\nu\succ 0}}=2(4-\pi)\frac{q}{I_0}\frac{kT}{m}.$$

En B, $\overline{u^2_{\nu\succ 0}}$ est deux fois plus grand qu'en A. En appliquant, à partir de (1) et (2), la méthode citée (1), pour calculer l'intensité spectrale des fluctuations du courant anodique i_A d'une diode en régime de charge d'espace, on trouve :

Cas A ([5]) :

$$(3)\qquad \overline{i^2_{A,\nu\succ 0}}=18\left(1-\frac{\pi}{4}\right)\frac{kT}{V_A}I_0$$

(V_A potentiel anodique) en bon accord avec la valeur trouvée par un calcul direct ([6]) et en assez bon accord avec l'expérience.

([4]) L. C. PETERSON, *P. I. R. E.*, 35, 1947, p. 1264-1272.

([5]) A. J. RACK, *Bell System Technical Journal*, 17, 1938, p. 592-619.

([6]) D. O. NORTH, B. J. THOMSON, W. A. HARRIS, *R. C. A. Review*, 1940, p. 269-285 et p. 441-472.

Cas B :

$$\overline{i^2_{\Lambda,\nu \to 0}} = 2 \times 18 \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \frac{kT}{V_\Lambda} I_0, \qquad (4)$$

Remarques. — 1° Dans (3) et (4), les fluctuations de courant sur la cathode n'interviennent pas; c'est une émission du type A qui semble le mieux correspondre à la réalité; la cathode virtuelle a un effet régulateur sur le passage des électrons.

2° Pour des tubes plus complexes qu'une diode plane, mais fonctionnant en régime de charge d'espace, les fluctuations de courant sur la cathode pourraient créer du bruit dans le circuit d'utilisation; pour le type d'émission A, ce bruit serait nul.

3° Si l'on n'est pas parfaitement en régime de charge d'espace $\overline{u^2_{\nu \to 0}}$ n'est plus donné par (2); mais, on peut, dans tous les cas, écrire :

$$\overline{u^2_{\nu \to 0}} = 4\,\overline{u^2} \int_0^\infty P(\tau)\, d\tau \qquad (5)$$

$P(\tau)$ étant la probabilité pour que $(t, t + \tau)$ ne contienne pas de point t_j.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Méthode de mesure du gain d'une antenne par intégration électrique de la fonction caractéristique.* Note (*) de M. **Jacques Munier**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit un dispositif à lecture directe du gain d'une antenne procédant par intégration électrique du carré de la fonction caractéristique dans le cas où celle-ci présente un axe de révolution. Le dispositif est prévu pour être associé à un enregistreur de diagrammes de rayonnement polaires.

Lorsque la fonction caractéristique $F(\theta, \psi)$ d'une antenne (θ = colatitude et ψ = gisement) possède un axe de révolution, par exemple l'axe Oz, la formule du *gain maximum* de l'antenne se réduit à

$$G_{max} = \frac{2 F^2_{max}}{\int_0^\pi F^2(\theta) \sin\theta \, d\theta}.$$

C'est le cas des *antennes omnidirectionnelles en gisement*, telles que les antennes de balises-radar, et de certains projecteurs dont le rayonnement en fuseau est sensiblement de révolution autour de l'axe du fuseau.

Le dispositif que nous présentons est associé à un enregistreur de diagrammes de rayonnement comportant un récepteur, dont la caractéristique d'étalonnage en tension est *quadratique*.

(*) Séance du 21 mars 1955.

En conséquence, lorsqu'on fait tourner l'antenne dont on veut tracer le diagramme de rayonnement polaire $F(\theta)$, qu'on l'alimente par un émetteur modulé et que l'enregistreur fonctionne, le récepteur fournit une tension B. F. d'amplitude proportionnelle au carré du champ reçu :

$$V_1 = k_1 F^2(\theta) \cos \omega t.$$

Cette tension est appliquée au primaire d'un *transformateur tournant* accouplé mécaniquement au support rotatif de l'antenne, et dont la tension secondaire est

$$V_2 = k_2 F^2(\theta) \sin \theta \cos \omega t.$$

Si l'on détecte celle-ci au moyen d'un redresseur dont la constante de temps rc (*fig.* 1) est grande devant la période BF, mais petite vis-à-vis des

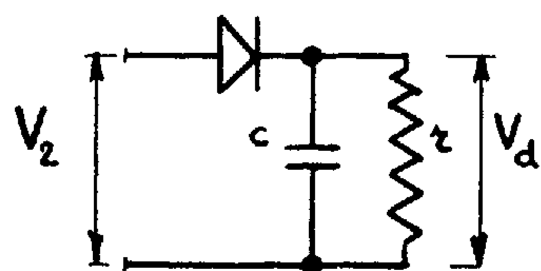


Fig. 1.

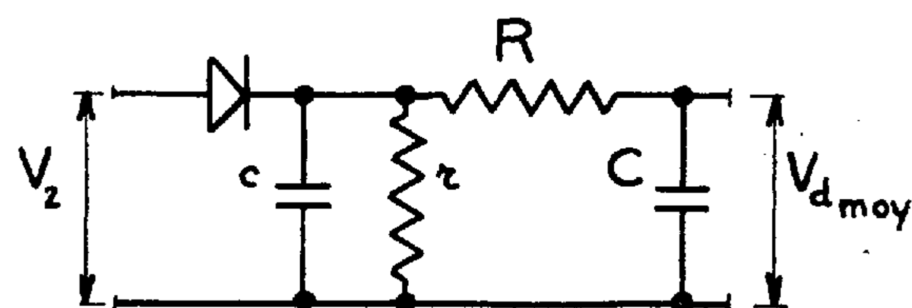


Fig. 2.

fluctuations d'amplitude, on obtient une tension continue variable qui a pour valeur

$$V_d = k_2 F^2(\theta) \sin \theta$$

et dont la valeur moyenne, mesurée à la sortie d'un filtre RC à très grande constante de temps (plusieurs dizaines de secondes si la rotation complète de l'antenne s'effectue en quelques secondes) est (*fig.* 2)

$$V_{d_{moy}} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} k_2 F^2(\theta) \sin \theta \, d\theta$$

(cette valeur moyenne peut être également lue sur un galvanomètre à très longue période mis en série avec r).

Supposons maintenant que l'amplitude de la tension V_1 soit maintenue constante (par exemple en utilisant la tension de sortie d'un générateur BF auxiliaire) et égale au maximum obtenu dans le fonctionnement précédent, soit :

$$V'_1 = k_1 F^2_{max} \cos \omega t,$$

la tension détectée moyenne prend alors pour valeur

$$V'_{d_{moy}} = \frac{1}{\pi} k_2 F^2_{max} \int_0^{\pi} \sin \theta \, d\theta = \frac{2}{\pi} k_2 F^2_{max}.$$

On voit immédiatement que le rapport $V'_{d_{moy}}$ à $V_{d_{moy}}$ a précisément pour valeur le *gain maximum de l'antenne*.

Le système est conçu, en pratique, de telle sorte que la tension V'_1 soit la même pour tous les essais d'antennes : il suffit alors de graduer directement en valeurs du gain le voltmètre utilisé pour mesurer $V_{d_{moy}}$.

Rappelons que ce procédé suppose parfaitement quadratique la caractéristique d'étalonnage du récepteur : c'est le cas notamment lorsqu'on utilise un récepteur à cristal.

On remarquera que, si la gamme où l'étalonnage peut-être considéré comme bien quadratique, n'est que de 20 db par exemple, l'erreur qui en résulte sur le gain est négligeable, car la contribution, dans l'intégrale de la fonction $F^2(\theta)\sin(\theta)$, des signaux en dessus de 20 db du maximum est très faible.

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre du ciel nocturne dans le rouge.* I. *Structure de la bande* (6, 1) *du système de vibration - rotation de la molécule* OH. Note de M. **Louis Herman** et M[me] **Renée Herman**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les auteurs ont pu observer dans le ciel nocturne de nouvelles radiations de la molécule OH grâce à un nouveau spectrographe à réseau par réflexion. Les longueurs d'onde mesurées ont été comparées aux longueurs d'onde calculées à partir des données du laboratoire.

Le spectre du ciel nocturne est assez bien connu dans le domaine photographique. On sait maintenant qu'en plus des raies atomiques de l'oxygène et du sodium, la haute atmosphère émet un grand nombre de radiations appartenant au système de vibration-rotation de la molécule OH (¹). Mais les spectrographes utilisés n'avaient pas un pouvoir de résolution suffisant pour permettre la séparation des raies de rotation dans les bandes ou la séparation des raies de l'oxygène des bandes voisines.

Nous avons repris l'étude de la région 5 700-6 500 Å au moyen d'un nouveau spectrographe construit au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne. L'appareil dispersif est constitué par un réseau plan aluminé à 80 traits/mm et dont l'angle de réflexion spéculaire est de 63°40′. Ce réseau est associé à un objectif achromatique ouvert à $f/1$ (longueur focale : 64 mm) qui sert à la fois comme collimateur et comme objectif de chambre. Dans ce montage par autocollimation (Littrow) on utilise les ordres élevés du réseau : par exemple, le domaine spectral 6 300-6 364 Å est photographié dans le 35ᵉ ordre. En même temps, la raie 5 577 Å est photographiée dans le 40ᵉ ordre. La fente du spectro-

(¹) J. Cabannes, J. Dufay et M. Dufay, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1233; A. B. Meinel, *Astr. J.*, 111, 1950, p. 555; 112, 1950, p. 120; R. Small et W. Petrie, University of Saskatchewan, Scientific Report, Contract n° A. F. 19, (122), *Air Force Cambridge Research Center*, Mars, 1952; W. Chamberlin et N. J. Oliver, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 1118.

graphe est orientée parallèlement aux traits du réseau. Pour séparer les divers ordres, on peut utiliser des filtres que l'on place devant la fente. Cette séparation peut se faire également à l'aide d'un prisme placé entre le réseau et l'objectif ([2]). La dispersion linéaire est d'environ 25 Å par millimètre dans le 35e ordre.

En visant la région Nord-Est du ciel à l'Observatoire de Haute-Provence en décembre et février derniers nous avons photographié des spectres entre 5 500 et 6 500 Å. Les poses duraient 2 à 15 h sur plaques Kodak 103 *a*E.

λ_{air} obs.	λ_{air} obs.	λ_{air} calc.	Branche.	λ_{air} obs.	λ_{air} obs.	λ_{air} calc.	Branche.
..	6 499,1	6 498,3	Q_2 (1)	–	6 525,6	6 526,3	Q_1 (4)
		6 499,2	Q_1 (1)	6 533	6 533,6	6 533,5	P_1 (2)
6 502	6 505,2	6 503,4	Q_2 (2)	–	6 544,5	6 544,7	R_2 (3)
		6 505,4	Q_1 (2)	6 554	6 553,8	6 554,1	P_1 (3)
–	–	6 511,8	Q_2 (3)	–	6 557,6	6 558,7	Q_1 (6)
–	6 514,5	6 514,4	Q_1 (3)	–	6 570	6 569,4	P_2 (4)
–	6 522,8	6 523,3	Q_2 (4)	–	6 578	6 577,8	P_1 (4)
		6 523,1	P_2 (2)				

La comparaison qualitative des spectres pris au crépuscule du soir et pendant la nuit montre que l'intensité de la bande (6, 1) de OH est plus grande au début de la nuit. Cette observation confirme celle de C. T. Elvey et plus récemment celle de P. Berthier faite dans l'infrarouge photographique.

La plus grande dispersion employée nous a permis de mesurer avec une meilleure précision les longueurs d'onde des raies de rotation des bandes de vibration de la molécule OH. Il est également possible de séparer les raies atomiques des raies moléculaires voisines.

A titre d'exemple, nous donnons dans la deuxième colonne du tableau ci-dessus les longueurs d'onde des raies de la bande (6,1) de OH mesurées au microscope. L'incertitude est de $\pm$ 0,3 Å. L'accord avec les longueurs d'onde données précédemment par MM. J. Cabannes, J. Dufay et M. Dufay ([3]) (première colonne du tableau) est satisfaisant si l'on tient compte des pouvoirs de résolution utilisés dans les deux cas. Dans la troisième colonne nous donnons les longueurs d'onde calculées à partir des données de laboratoire de R. C. Herman et G. A. Hornbeck ([4]). Certaines longueurs d'onde calculées à partir des données de G. Déjardin, J. Janin et M. Peyron ([5]) diffèrent légèrement des valeurs précédentes.

Nous avons mesuré d'autres radiations ne figurant pas dans le tableau ci-dessus. Elles seront données dans une autre publication.

([2]) *Voir*, par exemple, le spectrographe G. R. Harrison, construit par la Société Bausch et Lomb, Rochester 2, New-York.

([3]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1233.

([4]) *Astr. J.*, **118**, 1953, p. 214.

([5]) *Cahiers de Physique*, n° **46**, novembre, 1953, p. 4.

SPECTROSCOPIE. — *Théorie approchée du spectre de l'exciton d'un cristal uniaxe.* Note de M. **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Cabannes.

La théorie de Mott du spectre de l'exciton est étendue au cas d'un cristal uniaxe. Les calculs des niveaux *s*, *p* et *d* sont effectués dans l'approximation du premier ordre. Les résultats obtenus sont discutés en vue de l'application au spectre de l'exciton de HgI_2

L'énergie de l'exciton se compose de deux parties (1) : l'énergie de translation et l'énergie de liaison entre l'électron et le trou positif. Cette dernière énergie admet des valeurs propres comme dans un atome hydrogénoïde. Suivant les règles de sélection, seules les transitions du niveau fondamental de l'atome non excité à l'un des niveaux de l'exciton interviennent, avec éventuellement addition ou soustraction d'un quantum d'énergie de vibration propre (optique) du réseau. Pour calculer le spectre de l'exciton, il suffit donc de savoir calculer les niveaux quantiques de l'énergie de liaison de l'électron avec le trou. Le calcul direct de ces niveaux est difficile. N. F. Mott (2) les a calculés d'une façon approchée, en supposant que l'électron se trouve dans le champ d'une charge positive (trou) dans un milieu isotrope de constante diélectrique optique ε_0. L'introduction de ε_0 dans le champ coulombien du trou positif rend compte de l'influence du milieu environnant sur l'électron excité. Mott trouve pour les niveaux de l'énergie de liaison

$$E_k = E_B - \frac{Rch\mu}{n^4 m}\frac{1}{k^2}$$

où E_B est l'énergie du niveau le plus bas de la bande de conduction, R la constante de Rydberg, c la vitesse de la lumière, h la constante de Planck, n l'indice de réfraction du cristal, μ la masse réduite trou-électron, m masse de l'électron, k nombre quantique.

Le spectre de l'exciton est alors composé par des séries de raies qui peuvent se répéter plusieurs fois et qui sont de la forme (3).

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R\mu}{n^4 m}\frac{1}{k^2} \pm p\,\nu_0$$

ν_∞ correspondant à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction, p est un nombre entier et ν_0 la fréquence propre infrarouge du cristal. Notons que le troisième terme est généralement plus grand que le second à cause de la valeur élevée de n^4, de sorte que les spectres se présentent sous forme de satellites de vibration.

(1) G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 191.
(2) N. F. Mott et R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic* Crystals. Oxford.
(3) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *J. de Phys. et Rad.*, 15, 1954, p. 18, S.

Nous avons observé ([4]) avec HgI_2, un spectre de raies qui présente un dichroïsme. Ces expériences nous ont conduit à développer une théorie par approximation de l'exciton dans un cristal uniaxe. Dans un tel cristal, la fonction potentielle peut être prise $-e^2/r(n_0^2 \sin^2\theta + n_e^2 \cos^2\theta)^2$, ($n_e$ et n_0 indices extraordinaire et ordinaire, θ angle avec l'axe optique), ou encore $-e^2(1-4(\delta n/n)\cos^2\theta)/rn^4$, ($\delta n = n_e - n_0$, $\delta n/n \ll 1$). En prenant comme hamiltonien d'ordre zéro celui qui correspond à $\delta n/n = 0$, on voit que le problème peut être résolu en première approximation en ajoutant à la fonction potentielle un terme perturbateur $+e^2/rn^4(4\delta n/n \cos^2\theta)$. Nous avons effectué les calculs (en collaboration avec M. R. Reiss) pour les trois premiers niveaux de l'exciton, en supposant les fonctions d'onde non perturbées *p* et *d* orientées par rapport à l'axe du cristal. Cette hypothèse est justifiée par l'observation du dichroïsme (mais la théorie n'est pas auto-suffisante). Elle lève la dégénérescence des niveaux hydrogénoïdes. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Les états kS sont de la forme $E_{k00} = -\dfrac{R'ch}{k^2}\left(1-2,66\dfrac{\delta n}{n}\right)$

» kP » $E_{k10} = -\dfrac{R'ch}{k^2}\left(1-4,8\dfrac{\delta n}{n}\right)$

» » $E_{k11} = -\dfrac{R'ch}{k^2}\left(1-1,6\dfrac{\delta n}{n}\right)$ deux états

Les états kD sont de la forme $E_{k20} = -\dfrac{R'ch}{k^2}\left(1-3,2\dfrac{\delta n}{n}\right)$

» » $E_{k21} = -\dfrac{R'ch}{k^2}\left(1-3,43\dfrac{\delta n}{n}\right)$ deux états

» » $E_{k22} = -\dfrac{R'ch}{k^2}\left(1-1,14\dfrac{\delta n}{n}\right)$ deux états

où $R' = \dfrac{R\mu}{n^4 m}$ est une constante de Rydberg réduite.

1° On voit que les états S, P_{k10}, P_{k11} etc. forment des suites de niveaux hydrogénoïdes avec $R'' = R'(1-\rho)$.

2° Les spectres que l'on doit observer se déduisent des énergies immédiatement par la relation $\nu_k = \nu_\infty - R''/k^2$ et comme R'' prend différentes valeurs pour la même valeur de k, on doit observer des spectres de multiplets.

3° Pour $\delta n > 0$ et $\delta n/n$ pas trop petit, les niveaux sont déplacés vers la bande de conduction et les multiplets correspondant à $k-1$, k et $k+1$, $k > 4$ doivent s'enchevêtrer. La structure du spectre sera probablement difficile à résoudre en raies, sauf pour les premières raies de la série. Pour $\delta n/n < 0$, on devrait observer de plus nombreuses raies.

4° Si le niveau fondamental est un niveau S, les transitions S → S et S → D

([4]) S. Nikitine et M. Sieskind, *Comptes rendus* 240, 1955, p. 1324.

pourraient ne pas être interdites dans un cristal uniaxe; elles seraient faibles. Les transitions $S \rightarrow P$ seront donc les plus fortes. On devrait donc observer une série de doublets intenses et des raies faibles. Mais il est par ailleurs facile de prévoir que les raies $S \rightarrow P_{k10}$ appartiendront au spectre extraordinaire et les raies $S \rightarrow P_{k11}$ au spectre ordinaire. Le cristal sera donc dichroïque.

Il est curieux de remarquer que nos observations sur HgI_2 sont en accord qualitatif avec ces prévisions.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Potentiel nucléaire dans un modèle de goutte liquide.* Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Expression du potentiel dans une goutte liquide où s'exercent des interactions centrales du type mésique (modèle de G. Allard). Comparaison avec les potentiels en trou rectangulaire et en oscillateur. Distinction entre le rayon de la matière nucléaire et le rayon du potentiel nucléaire qui seraient respectivement 1,2 et 1,4 $A^{1/3}$.

1. Il apparaît actuellement la nécessité de rechercher une expression du potentiel agissant sur un nucléon dans un noyau plus voisine de la réalité que les potentiels « en puits rectangulaire » et « en oscillateur ». Dès 1947, G. Allard ([1]) avait assimilé le noyau à une goutte liquide constituée par quatre substances, les protons et les neutrons des deux spins; entre deux particules d'espèces i et j ($i, j = 1, 2, 3, 4$) il admet une énergie potentielle de la forme

$$c_{ij}\frac{e^{-\alpha r_{ij}}}{r_{ij}}, \qquad \alpha = \frac{2\pi m_\pi c}{h} = 0,72.10^{13}\,\text{cm}^{-1},$$

où r_{ij} est la distance des deux particules. Les c_{ij} peuvent être des deux signes (forces d'échange). Ce modèle, malgré sa simplicité, lui a permis de retrouver l'allure générale de la courbe des défauts de masse (formule de Weiszäcker). Mais il n'a considéré que l'énergie totale du noyau; il m'a paru possible d'obtenir de plus quelques indications sur le potentiel nucléaire.

2. Le potentiel agissant sur une particule i à la distance r du centre du noyau s'obtient aisément par

$$V_i(r) = \frac{2\pi}{\alpha r}\sum_j c_{ij}\left\{e^{-\alpha r}\int_0^r \rho_j e^{\alpha x} x\,dx + e^{\alpha r}\int_r^\infty \rho_j e^{-\alpha x} x\,dx - e^{-\alpha r}\int^\infty \rho_j e^{-\alpha x} x\,dx\right\},$$

où $\rho_j(x)$ est la densité du fluide j au point $r = x$. Pour une densité constante

(*) Séance du 14 mars 1955.

([1]) *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 65. *Voir* aussi P. Gombas, *Nature*, 170, 1952, p. 362.

pour $x < R$, nulle au delà, il vient

$$(1) \qquad V_i(r) = V_i^\infty \left[1 - e^{-\alpha R}(1 + \alpha R) \frac{\operatorname{sh} \alpha r}{\alpha r} \right]$$

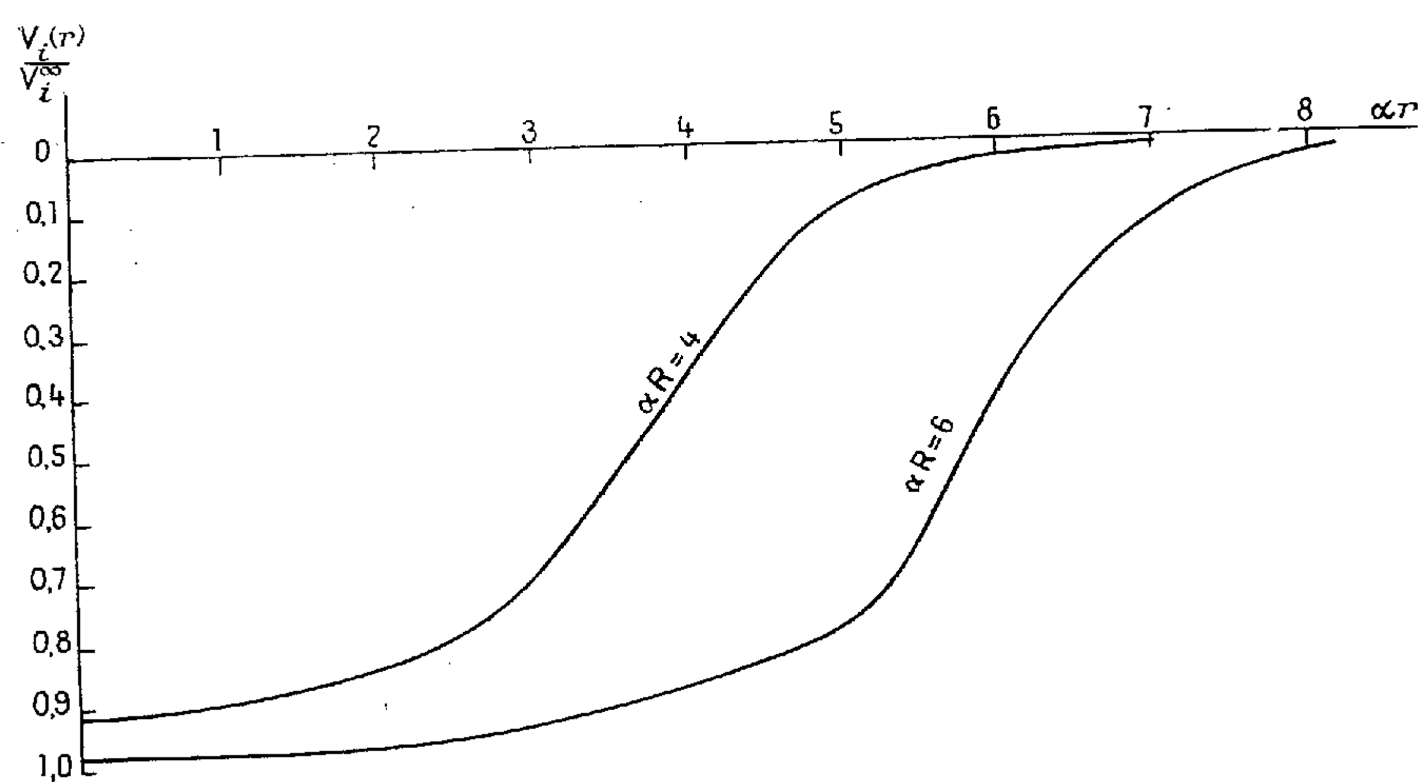
à l'intérieur du noyau ($r < R$); à l'extérieur ($r > R$) :

$$(2) \qquad V_i(r) = V_i^\infty [\alpha R \operatorname{ch} \alpha R - \operatorname{sh} \alpha R] \frac{e^{-\alpha r}}{\alpha r},$$

$$V_i^\infty = \frac{4\pi}{\alpha^2} \sum_j c_{ij} \rho_j.$$

V_i^∞ serait la valeur (constante) que prendrait le potentiel dans un noyau $R = \infty$. Les expressions (1) et (2) se raccordent pour $r = R$, ainsi que leur dérivée.

En intégrant à nouveau $V_i(r)$, on retrouve l'expression d'Allard de l'énergie potentielle totale.



Répartition du potentiel $V_i(r)$ pour une distribution uniforme de matière nucléaire de rayon R (V_i^∞ étant prise pour unité).

3. Ces expressions appellent les remarques suivantes :

a. Le potentiel dans le noyau ressemble plus à un potentiel d'oscillateur qu'à un potentiel en trou rectangulaire. On rejoint ici un résultat de J. Swiatecki (2).

b. Cependant les bords sont plus abrupts que dans le potentiel d'oscillateur, les termes en r^4 dans le développement de (1) en série entière devenant importants dès $r \sim R/2$ et de l'ordre de ceux en r^2 en surface du noyau. Weisskopf (3)

(2) Travail à paraître, cité par L. Rosenfeld, Cours professé à la Sorbonne en 1954-1955.

(3) *Theoretical Nuclear Physics*, Wiley, 1952, p. 767-768.

a fait observer qu'un tel potentiel redonnerait la même succession de niveaux que l'oscillateur et, par suite, les mêmes nombres magiques.

c. Le quantum de l'oscillateur obtenu en négligeant les termes anharmoniques serait de l'ordre de 2 à 4 MeV.

d. Si l'on pose $R = 1,2\,A^{1/3}$ *rayon de la matière nucléaire* et définit par ailleurs un *rayon du potentiel nucléaire* R′ par $V(R') \simeq 15\,\%$ de sa valeur au centre, on a $R' \simeq 1,4\,A^{1/3}$.

RÉSONANCE QUADRUPOLAIRE. — *La résonance quadrupolaire dans les liquides.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous nous proposons ici de discuter la possibilité d'observer des phénomènes de résonance quadrupolaire dans les liquides. Un noyau, de moment quadrupolaire Q, faisant partie d'une molécule d'un liquide est soumis à un gradient électrique φ_{ij} d'où le couplage

$$H = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \sum_{ij} \varphi_{ij} I_i I_j = \sum_{m=-2}^{2} \Phi^m I^{-m}.$$

Dans les rotations R, les Φ^m se transforment comme les composantes d'un tenseur irréductible d'ordre deux, c'est-à-dire que (¹)

$$\Phi^m = \sum_{n=-2}^{2} D^{(2)}(R)_{nm} \Phi'^n$$

les Φ'^n étant les composantes du tenseur Φ dans le système d'axes $x'y'z'$ liés à la molécule en mouvement, les Φ^m les composantes de Φ dans un système d'axes fixes xyz; $D^{(2)}(R)$ est la matrice relative à la rotation R qui amène $x'y'z'$ sur xyz dans la représentation irréductible de dimension cinq du groupe des rotations.

Du fait du mouvement brownien, R est une fonction aléatoire stationnaire du temps $R(t)$. Les fréquences caractéristiques du mouvement brownien sont ici supposées grandes par rapport aux fréquences radio entre niveaux quadrupolaires éventuels. Pour trouver ces niveaux il faudra donc diagonaliser la valeur moyenne de l'hamiltonien par rapport au temps.

$$\overline{H(t)} = \sum_m \sum_n \overline{D^{(2)}[R(t)]_{nm}} \Phi'^n I^{-m} = \sum \sum \int D^{(2)}(R)_{nm} f(R)\, dR . \Phi'^n I^{-m}$$

où l'intégrale est prise sur toutes les rotations géométriques et où $f(R)$ est la probabilité que la molécule occupe des positions tournées de R à $R + dR$

(¹) E. Wigner, *Gruppentheorie*, Vieweg, Braunschweig, 1931.

relativement aux axes fixes. Pour des mouvements isotropes, $f(\mathrm{R}) = \text{const.}$; comme Trace de $\varphi_{i'j'} = 0$, $\overline{\mathrm{H}(t)} = 0$, il n'y a pas de résonance quadrupolaire (²). Mais lorsque certaines orientations de la molécule sont plus probables que d'autres, $f(\mathrm{R})$ est anisotrope et en général, $\overline{\mathrm{H}(t)} \neq 0$: il devient possible d'observer la résonance des quadrupoles.

2. Ce cas se présente pour de nombreux liquides où certains mouvements moléculaires sont gênés ou interdits. Dans les liquides nématiques (par exemple le *p*-azoxyanisol), les molécules de forme allongée ne peuvent tourner qu'autour de leur axe-longueur (³). Des recherches récentes tendent à montrer que dans de nombreux corps formés de molécules plates très rigides (par exemple le *p*-dibromobenzène), la fusion ne libérerait pas toutes les rotations géométriques, certaines demeurant bloquées bien au-dessus du point de fusion (⁴).

Nous traitons donc le cas de molécules ne pouvant tourner qu'autour d'un axe fixe $\mathrm{O}z$, c'est-à-dire d'un axe dont les déplacements, abstraction faite des vibrations thermiques que nous négligeons ici, sont lents relativement aux fréquences de résonance (⁵). $\mathrm{O}z'$ sera pris confondu avec $\mathrm{O}z$. Si $\widehat{\mathrm{O}x, \mathrm{O}x'} = \alpha$, on aura d'après Wigner (¹)

$$\mathrm{D}^{(2)}[\mathrm{R}(\alpha)]_{nm} = \delta_{nm} e^{im\alpha},$$

d'où

$$\mathrm{H}(t) = \sum_{m=-2}^{2} e^{im\alpha(t)} \Phi'^m \mathrm{I}^{-m}, \qquad \overline{\mathrm{H}(t)} = \Phi'^0 \mathrm{I}^0.$$

Pour expliciter davantage, considérons deux cas particuliers :

a. Le gradient φ est sensiblement de révolution autour de $\mathrm{O}z'$, il est défini par les deux paramètres $\varphi_{z'z'} = \varphi'$ et $\varphi_{x'x'} - \varphi_{y'y'}/\varphi_{z'z'} = \varepsilon$ (c'est le cas des liquides nématiques). On a alors

$$\mathrm{H}(t) = \frac{e\mathrm{Q}\varphi'}{4\mathrm{I}(2\mathrm{I}-1)}[3\mathrm{I}_z^2 - \mathrm{I}(\mathrm{I}+1)] + \frac{e\mathrm{Q}\varepsilon\varphi'}{8\mathrm{I}(2\mathrm{I}-1)}[e^{2i\alpha(t)}\mathrm{I}^{-2} + e^{-2i\alpha(t)}\mathrm{I}^{+2}].$$

b. Le gradient φ est de révolution autour de $\mathrm{O}x'$ (cas d'une molécule plane tournant autour d'un axe perpendiculaire à son plan). On a $\varphi_{x'x'} = \varphi' = -2\varphi_{y'y'} = -2\varphi_{z'z'}$, d'où

$$\mathrm{H}(t) = \frac{-e\mathrm{Q}\varphi'}{8\mathrm{I}(2\mathrm{I}-1)}[3\mathrm{I}_z^2 - \mathrm{I}(\mathrm{I}+1)] + \frac{3e\mathrm{Q}\varphi'}{16\mathrm{I}(2\mathrm{I}-1)}[e^{2i\alpha(t)}\mathrm{I}^{-2} + e^{-2i\alpha(t)}\mathrm{I}^{+2}],$$

(²) Y. AYANT, *Thèse*, Paris, 1954.

(³) GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, I, p. 81, Masson, Paris.

(⁴) A. A. K. AL-MAHDI et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc. A.*, 220, 1953, p. 143.

(⁵) On pourra observer la résonance quadrupolaire dans un liquide suffisamment visqueux pour que les mouvements moléculaires y soient lents devant les fréquences de résonance.

Dans les deux cas, les termes en $e^{\pm 2i\alpha(t)}$ provoquent un élargissement des niveaux donnés par les premiers termes à droite, c'est-à-dire $\overline{H(t)}$. Dans le cas *b*, les fréquences de transitions quadrupolaires sont respectivement la moitié de celles relatives à la molécule fixe dans un cristal. On peut montrer qu'il y a là un phénomène général : les fréquences de transitions quadrupolaires, maxima pour la molécule fixe, décroissent et tendent vers zéro lorsque les mouvements effectués par cette molécule tendent à embrasser tous les mouvements géométriques (6). (La cause physique de ce phénomène est claire : les rotations tendent à donner au gradient φ_{ij} une symétrie sphérique, pour laquelle il sera nul puisque Trace de $\varphi_{ij} = 0$.) La résonance quadrupolaire, lorsqu'elle est applicable, fournira donc des renseignements sur la nature des mouvements moléculaires.

RADIOACTIVITÉ. — *Évolution de l'activité α d'une source d'*Actinium K(^{223}Fr). Note (*) de M. **Jean-Pierre Adloff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La technique de la plaque photographique (émulsions Ilford C_2, épaisseur 50 μ) a été utilisée pour suivre l'évolution de l'activité α d'une source d'actinium K.

Les sources de francium sont préparées par centrifugation d'une suspension de carbonate de lanthane actinifère purifié par éliminations répétées de RAc et AcX (1). La solution d'actinium K subit trois nouvelles purifications pour éliminer les dernières traces d'AcX; à la fin de la dernière opération AcK est exempt de toute impureté radioactive et de tout descendant (instant t_0). La chromatographie sur papier effectuée sur une portion du produit permet d'en contrôler la pureté (2).

1. *Formation d'actinium* X *dans actinium* K. — La solution de francium, de faible volume, est évaporée à sec sur une feuille de platine. Les traces de sels ammoniacaux sont détruites en portant le métal un court instant au rouge sombre. La source est mise en contact avec des plaques nucléaires pendant 1 à 3 mn selon l'activité et à des intervalles de temps comptés à partir de l'instant t_0. Les plaques sont développées immédiatement, et pour chacune d'elles on détermine l'histogramme du nombre de traces par champ; chaque trace isolée et chaque étoile provient de la désintégration d'un atome d'actinium X. La courbe de la moyenne du nombre de traces par champ et par plaque en fonction

(6) Les vibrations thermiques de Oz diminueront donc les fréquences de transitions pour *a* et *b*.

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) M. Perey, *Thèse*, Paris, 1946.

(2) M. Perey et J.-P. Adloff, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1163.

du temps se confond pratiquement avec la courbe théorique de formation d'actinium X dans actinium K et correspond à une période de 22 ± 1 mn. L'activité de la source, mesurée au compteur, décroît ensuite avec la période de 11,2 jours.

2. *Parcours des rayons α de l'AcX et de ses descendants dans les émulsions* C_2. — Une plaque C_2 est imprégnée d'une solution d'actinium K et développée après une vingtaine d'heures. On opère de même avec une solution pure d'AcX extrait d'un produit de RAc. Dans chaque cas on fait une statistique des longueurs des traces des rayons α. Les histogrammes permettent de préciser le parcours des rayons α de l'AcA et l'énergie pondérée des α d'AcX, mais le chevauchement des spectres An + AcC rend les déterminations des parcours de ces rayonnements beaucoup moins précises (*fig.* 1).

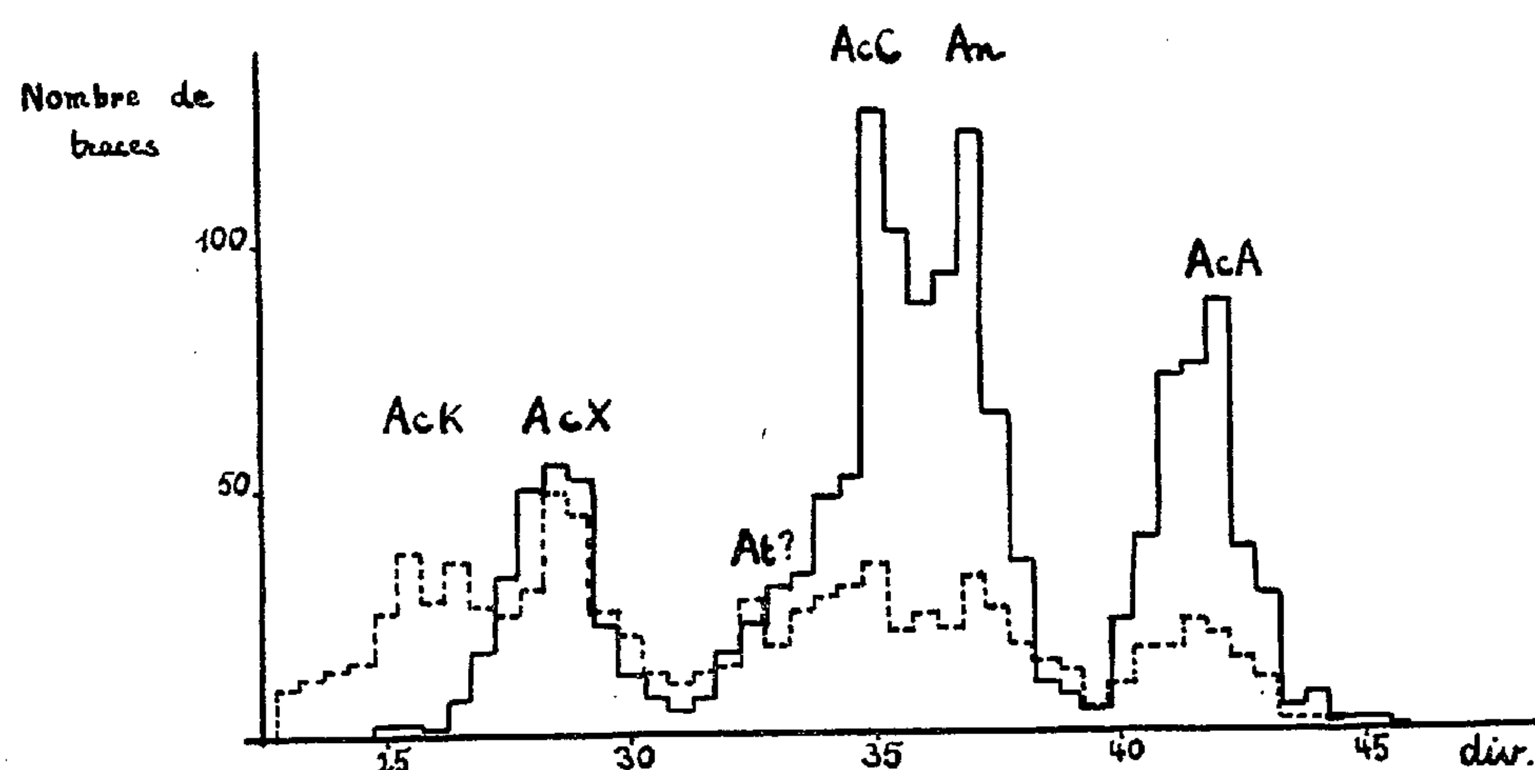
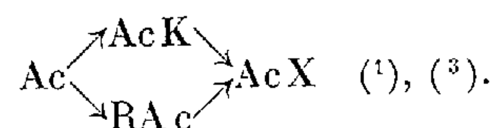


Fig. 1. — Histogramme des parcours des rayons α de l'Actinium X provenant d'Actinium K, après décroissance de celui-ci. En pointillé, histogramme des parcours des rayons α obtenus avec Actinium K, 5 mn après la purification (1 div. = 0,859 μ).

Une feuille de platine sur laquelle est recueilli sous tension le dépôt actif des sources d'AcX est mise en contact avec une plaque. On obtient ainsi le groupe de l'AcC seul, qu'il est aisé de séparer en ses deux composantes. Les groupes An + AcA ont été obtenus isolément par un court passage direct de l'An dégagé par les sources sur les plaques, suivi d'un développement immédiat.

Dans tous les cas on a obtenu des parcours identiques pour les rayons α des deux sources d'AcX, ce qui confirme la fermeture de la chaîne



(3) M. GUILLOT et M. PEREY, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 330.

Valeur des parcours des rayons α de l'AcX et de ses descendants dans les émulsions Ilford C_2 :

AcX ([4]).	An ([4]).	AcA.	AcC.
$24,6 \pm 0,4 \mu$	$32 \pm 0,5 \mu$	$35,7 \pm 0,4 \mu$	Raie principale : $30,9 \pm 0,4 \mu$
			Raie satellite : $28,6 \pm 0,4 \mu$

3. *Embranchement α de l'actinium* K. — Cet embranchement a été signalé par K. Hyde et A. Ghiorso ([5]), mais ces auteurs n'ont pu déterminer l'énergie de ce rayonnement α par leur méthode en raison de la formation rapide d'AcX et de ses dérivés. Nous avons déterminé l'histogramme des longueurs des trajectoires α obtenues en mettant en contact une plaque C_2 avec une forte source d'AcK, le plus rapidement possible après la fin de la purification. Cet histogramme présente un pic voisin de celui de l'actinium X (*fig.* 1); ce pic disparaît complètement pour une exposition postérieure à quelques périodes de l'actinium K (environ 2 h); il décroît avec la période de 21 mn de l'actinium K.

Le nombre de traces mesurées a été suffisant pour faire une première détermination de l'énergie du rayonnement α de l'actinium K qui est de $5,34 \pm 0,08$ MeV et pour calculer l'embranchement $\alpha/\beta \sim 6.10^{-5}$. Les valeurs de cet embranchement sont en bon accord avec les prévisions de L. Vigneron ([6]) et les résultats des auteurs cités ([5]).

Le même histogramme présente un pic pour un parcours de l'ordre de 29μ qui pourrait correspondre au rayonnement α de l'astate 219, mais la coïncidence des énergies de At et de la raie satellite d'AcC ne permet pas de préciser ce point.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anomalies de la diffusion du radon dans les gels de gélatine photographique « sèche ». Existence possible de deux états de la gélatine.* Note (*) de M. **Léopold Vigneron**, Mme **Jeannine Génin** et M. **Raymond Chastel**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Des plaques Ilford C_2 identiques ont été imprégnées de radium. On y a étudié les « étoiles de filiations radioactives » : la diffusion du radon varie beaucoup d'une plaque à l'autre. La gélatine séchée se trouverait d'abord dans un état α (faible diffusion) qui se transformerait après un retard variable en un état β plus stable (forte diffusion).

Des plaques Ilford C_2 d'épaisseur 100μ sont imprégnées 30 mn dans une solution bien dégazée d'un sel de radium, séchées 1 h à l'air puis enfermées

---

([4]) Moyenne pour l'ensemble des groupes de rayons α.

([5]) *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 267.

([6]) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1067.

(*) Séance du 21 mars 1955.

dans une boîte étanche contenant de la potasse en grains. On les conserve ainsi à la température du laboratoire (18°) et on les développe au temps t (jours).

Dans une surface donnée d'une plaque, on dénombre N_1 traces isolées, N_3 « étoiles à trois branches » et N_4 « étoiles à quatre branches ». Rappelons notre interprétation antérieure des phénomènes observés [1], [2], [3] :

Soit $A = (a + b)$ le nombre des atomes de radium disparus :

1° Pour a d'entre eux, la désintégration n'a pas dépassé le stade du radon ($T = 3{,}82\,j$), d'où une partie des traces isolées observées.

2° Pour $b = b' + b''$ d'entre eux, la désintégration est allée plus loin que le radon. Comme les périodes des éléments intermédiaires sont courtes, on peut toujours considérer que le stade RaD a été atteint sans être dépassé ($T = 22\,a$). Ce cas se subdivise en deux :

Dans b' événements, le radon, au moment de sa formation, avait terminé son recul dans la gélatine et avait été libre ensuite de diffuser avant de se désintégrer. Chaque événement b' a donc donné lieu à une trace isolée et aussi à une étoile à trois branches mais cette dernière manque si, en diffusant, le radon a atteint la surface et s'est échappé. Dans b'' événements, le radon, apparaissant par désintégration du radium avait terminé son recul dans le cristal d'halogénure où il s'était fixé, d'où les étoiles à quatre branches.

Les données expérimentales donnent immédiatement :

$$a + b' = N_1, \qquad b'' = N_4, \qquad A = a + b' + b'' = N_1 + N_4.$$

Mme P. Curie [4] donne la table d'une fonction $g(t)$ telle que

$$\frac{a}{A} = \frac{\text{radon présent}}{\text{radium disparu}} = \frac{g(t)}{t}.$$

Connaissant t pour une plaque, on peut maintenant calculer

$$b = A - a = A\left[1 - \frac{g(t)}{t}\right] = (N_1 + N_4)\left[1 - \frac{g(t)}{t}\right],$$

$$b' = b - b'' = N_1\left[1 - \frac{g(t)}{t}\right] - N_4\frac{g(t)}{t},$$

$$f = \frac{\text{radon fixé dans les cristaux}}{\text{radon total}} = \frac{b''}{b} = \frac{N_4}{(N_1 + N_4)\left[1 - \dfrac{g(t)}{t}\right]}.$$

Le tableau suivant résume les résultats pour dix plaques

(1) *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 28 S.
(2) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2053.
(3) *Proc. of the Science and Appl. of Photography*, 1954, p. 445.
(4) *Radioactivité* (Hermann, 1953,) table n° **13**.

N° de la plaque.	N_1 expér.	N_3 expér.	N_4 expér.	t. (jours).	$g(t)$.	b' calculé.	$\frac{N_3}{b'}$	f.
5406......	1700	157	208	2,979	2,302	226	0,695	0,419
5412......	1500	78	200	2,979	2,302	187	0,418	0,517
5407......	1700	99	304	4,687	3,158	350	0,283	0,465
5413......	1500	100	274	4,687	3,158	305	0,328	0,473
5408......	1700	85	460	6,896	3,936	501	0,169	0,444
5416......	1000	153	257	6,896	3,936	283	0,541	0,476
5416 *bis*...	1000	79	207	6,896	3,936	311	0,254	0,399
5415......	1500	331	499	9,687	4,563	558	0,593	0,472
5410......	1000	58	312	13,708	5,056	516	0,112	0,377
5417......	1000	57	347	13,708	5,056	503	0,113	0,408

Il résulte de l'ensemble des expériences que, pour l'émulsion C_2

$$f = 0,45 \pm 0,02.$$

Vu les imprécisions statistiques, les nombres relatifs aux plaques individuelles sont compatibles avec cette valeur.

Par contre, des fluctuations ne sauraient expliquer les variations du rapport N_3/b' : dans certaines plaques la diffusion est forte (beaucoup d'étoiles perdues, N_3 faible devant b'), dans d'autres elle est faible (N_3 voisin de b'). Il n'y a pas corrélation univoque avec le temps (5408 et 5416 ont le même âge et donnent des valeurs différentes). Cependant remarquons que la plus grande valeur (0,695) a été obtenue pour une expérience courte et la plus petite (0,112) pour une expérience longue.

Ceci pourrait s'interpréter si l'on admet qu'après séchage, la gélatine se trouve d'abord sous une forme α (*caractérisée par une faible diffusion du radon*) *instable et se transformant avec un retard variable en une variété stable* β *à fort coefficient de diffusion*. Une fois amorcé en un point, le changement d'état gagnerait assez vite toute la plaque. Il n'est évidemment pas exclu que plus de deux variétés interviennent.

On peut relever des anomalies de diffusion du radon dans un travail de W. Schneider et T. Matitsh ([5]) mais les auteurs ne les ont pas discutées. Par ailleurs, N_3, qu'ils considèrent égal à b', intervient dans leur détermination de f, ce qui pourrait expliquer leur valeur erronée (0,78).

G. G. Eichholz et F. C. Flack ([6]) ont étudié les étoiles de thoron dans l'émulsion C_2 pour déterminer le coefficient de diffusion de ce gaz et en tirer le coefficient de viscosité de la gélatine sèche. Ils ne signalent pas d'anomalies ; évidemment les valeurs qu'ils donnent ne correspondent probablement ni à la forme α pure ni à la forme β pure mais sont sans doute arbitrairement intermédiaires.

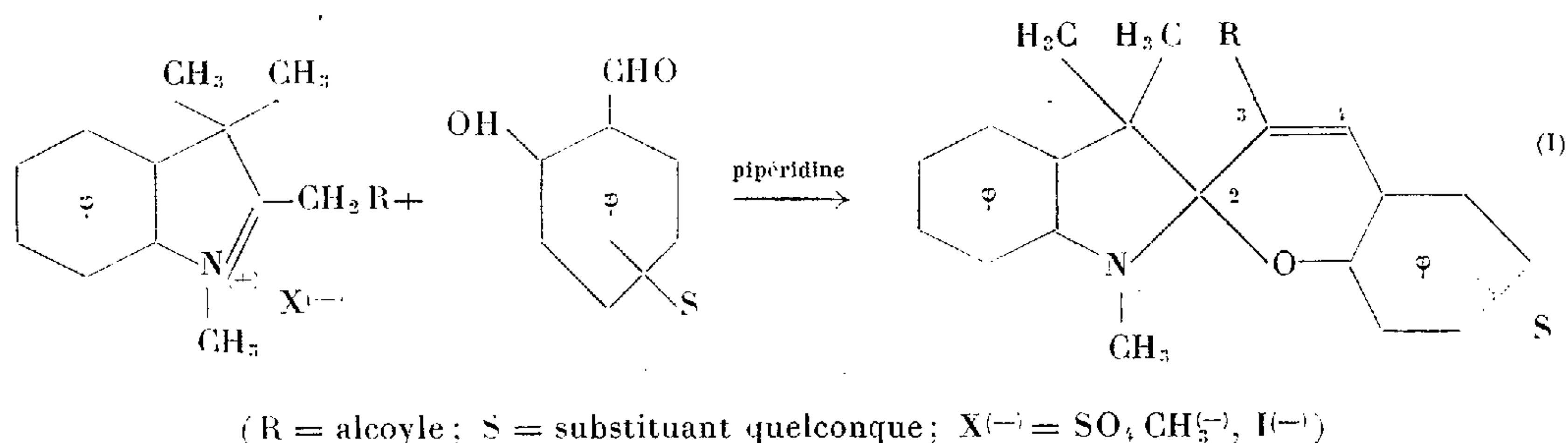
([5]) *Mit. des Inst. f. Radiumforschung*, n° 448, 1952, p. 131.
([6]) *J. Chem. Phys.* 19, 1951, p. 363.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transpositions dans la série des bases de Fischer.* I. *Mise en évidence par une étude des propriétés de pyranospiranes thermochromes.* Note (*) de Mme **Odile Bloch-Chaudé**, M. **Paul Rumpf** et Mlle **Jacqueline Sadet**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a déterminé les constantes des équilibres d'isomérisation des pyranospiranes obtenus à partir de sels de triméthyl-1, 3, 3 alcoylène-2 dihydro-2, 3 indoles (bases de Fischer). Les résultats obtenus mettent en question la structure de ces sels. Il y a lieu d'envisager l'hypothèse d'une transposition.

En vue d'étudier l'influence de l'encombrement stérique sur la cinétique des réactions d'ouverture et de fermeture des pyranospiranes [*cf.* ([1])], nous avons entrepris la synthèse d'une série de composés pour lesquels on pouvait prévoir que les coefficients de vitesse seraient d'un ordre de grandeur accessible aux déterminations spectrophotométriques. Nous avons choisi pour cela les pyranospiranes dérivés de la base de Fischer et substitués par un alcoyle en 3 au voisinage du carbone central.

On pouvait espérer obtenir ces spiranes par la réaction de condensation généralement utilisée,



(R = alcoyle; S = substituant quelconque; $X^{(-)} = SO_4CH_3^{(-)}$, $I^{(-)}$)

les iodométhylates ou les méthylsulfométhylates des bases de Fischer substituées résultant de l'action d'iodure ou de sulfate de méthyle sur des indolénines préparées par cyclisation de phénylhydrazones d'isopropylalcoylcétones correctement choisies, selon la méthode classique de Fischer.

Le tableau indique les constantes d'équilibre, $K\left(K = \frac{\text{forme colorée}}{\text{forme incolore}}\right)$, déterminées à 20°C pour des spiranes dérivés : 1° de l'aldéhyde salicylique (mesures dans l'éthanol à 80 %) et 2° de l'aldéhyde nitro-5 salicylique (mesures dans l'acétone).

(*) Séance du 21 mars 1955.

([1]) O. Chaudé, *Thèse* (*Cahiers de Physique*, n° 50, 1954, p. 17; n° 51, p. 6; n° 52, p. 3).

Cétones de départ.	Formules *supposées* des sels de base de Fischer.	$K \times 10^3$ 1°.	2°.
$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CO-CH_3$	CH_3 CH_3; φ; $-CH_2$; $N^{(+)}$; CH_3; $X^{(-)}$	0,93	1,4
$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CO-CH_2-CH_3$	CH_3 CH_3; φ; $C-CH_2-CH_3$; $N^{(+)}$; CH_3; $X^{(-)}$	8,4	12
$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CO-CH_2-CH\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$	CH_3 CH_3; φ; $C-CH_2-CH\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$; $N^{(+)}$; CH_3; $X^{(-)}$	19	40
$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CO-CH\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$	CH_3 CH_3; φ; $C-CH\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}$; $N^{(+)}$; CH_3; $X^{(-)}$	51	98

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

a. Les spiranes encombrés dérivés de l'éthylisopropylcétone et de l'isobutylisopropylcétone sont plus colorés (K plus grand) que ceux qui dérivent de la méthylisopropylcétone, alors que, pour une autre série de spiranes ([2]), ([3]), on avait, au contraire, observé que l'encombrement stérique provoquait un déplacement d'équilibre très net en faveur de la forme fermée incolore.

b. Il est encore beaucoup plus curieux de constater que le dérivé de la diisopropylcétone donne un spirane, ce qui est incompatible avec la structure admise, vu l'absence d'un groupement méthylénique susceptible de se condenser avec le carbonyle de l'aldéhyde selon la réaction (I).

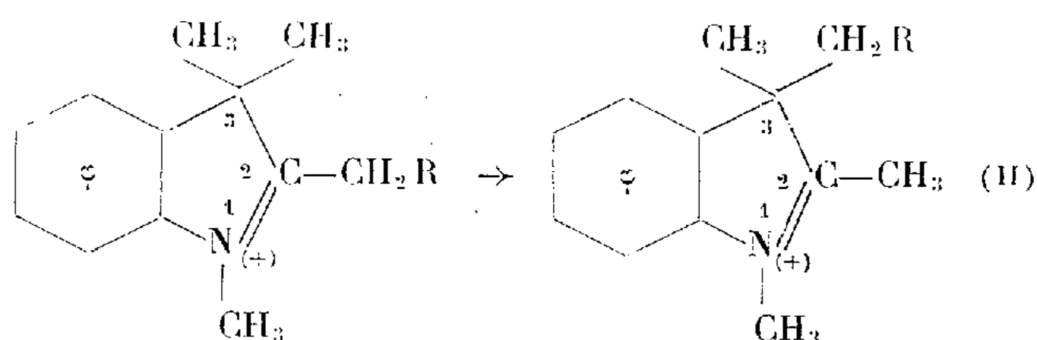
Il semble donc bien qu'il faille reconsidérer la structure des sels de bases de

---

([2]) O. Chaudé et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 405.

([3]) P. Rumpf et O. Chaudé, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1274.

Fischer donnant naissance aux spiranes. Si celle des indolénines obtenues par condensation des phénylhydrazones semble difficile à mettre en cause, on peut penser que la formation du sel est accompagnée d'une isomérisation. Une idée analogue a déjà été évoquée en 1902 par G. Plancher (4). Selon cet auteur, il s'agirait d'une permutation d'alcoyles du type :



Une telle hypothèse explique aisément les variations de coloration observées : avec la structure transposée on obtient un spirane dans lequel le substituant R se place sans difficulté en dehors du plan de l'ensemble de la forme ouverte. Ce substituant n'a donc pas d'effet sur la coplanéité de la molécule [*cf.* (3)]. Il semble logique d'admettre, au contraire, que, par son effet inductif, le substituant favorise la cession d'électrons au carbone central 2, déplaçant l'équilibre en faveur de la forme ouverte [*cf.* (1)]. Conformément aux diverses données relatives à l'effet inductif des groupements alcoyle, cette influence doit augmenter dans l'ordre : méthyle$<$éthyle$<$isobutyle$<$isopropyle, provoquant un déplacement progressif de l'équilibre en faveur de la forme colorée, ce qui rend compte des résultats indiqués dans le tableau.

On doit toutefois noter que des recherches complémentaires relatives à la réaction (II) sont nécessaires car il est difficile, au premier abord de rendre compte du mécanisme de cette transposition.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les phases ordonnées de l'alliage de cuivre à 2 % de béryllium.* Note (*) de M. **Arunachala Viswanathan**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'alliage de cuivre à 2 % de Be montre par trempe à partir de 750° l'apparition d'une phase γ' tétragonale qui se transforme par revenu en la phase γ déjà observée pour l'alliage à 6 %. La transformation s'effectue sans changement continu des paramètres.

Nous nous sommes proposé d'examiner les effets des traitements thermiques de trempe et de revenu sur un alliage de cuivre à 2 % de Be correspondant aux phases $\alpha + \gamma$.

---

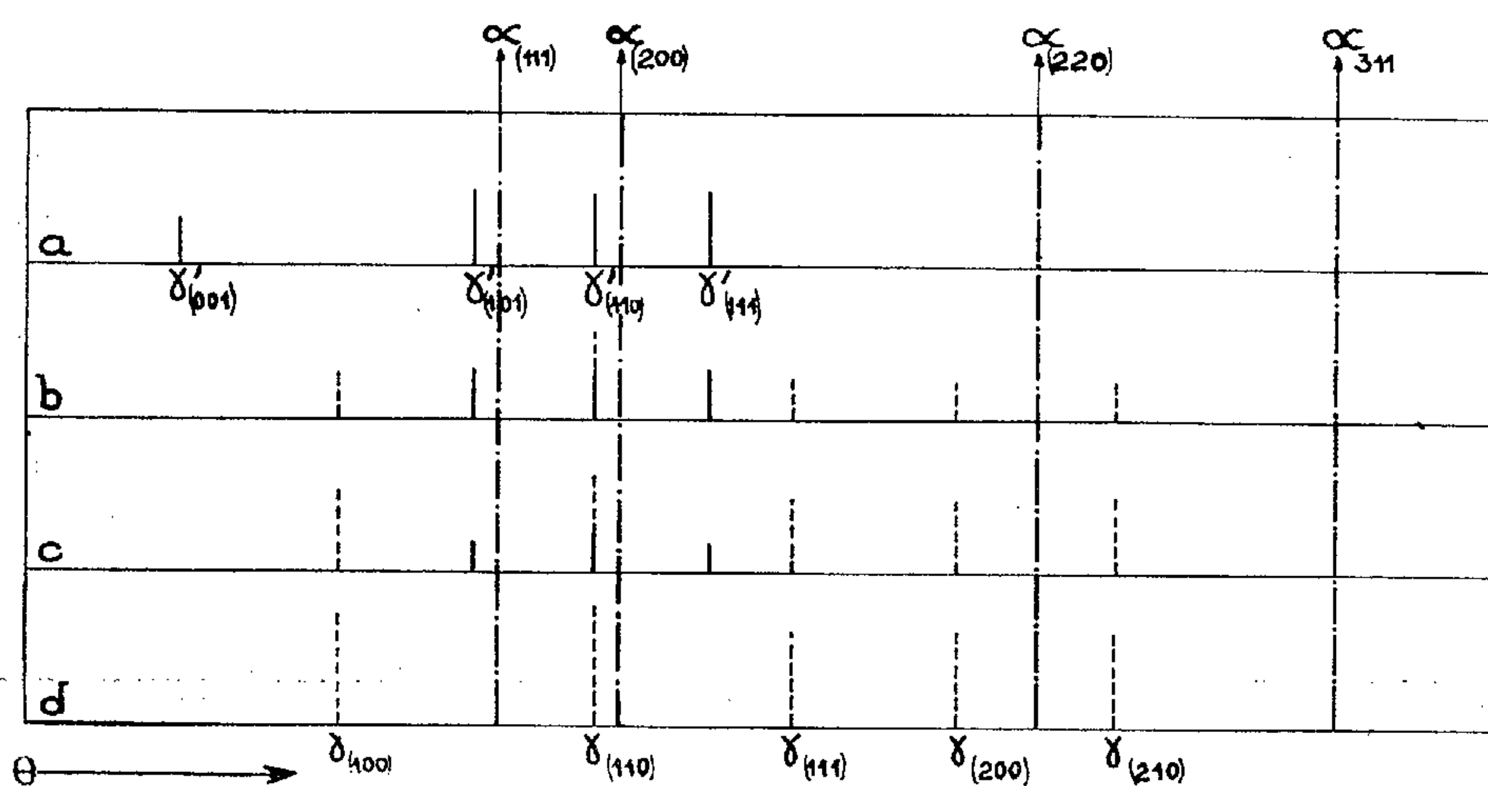
(4) *Gazz. Chim. It.*, **32**, (2), 1902, p. 440.

(*) Séance du 21 mars 1955.

A cet effet, nous avons préparé des plaquettes de cet alliage dont une face a été polie électrolytiquement afin d'éliminer les couches écrouies. Les échantillons enfermés dans des tubes de pyrex sous vide ont été trempés à l'eau après chauffage à 750° C pendant 4 h. Les revenus ont été effectués également dans le vide afin d'éviter toute oxydation.

Les clichés de diffraction de rayons X ont été exécutés au moyen de la chambre à incidence variable de C. Legrand ([1]) avant et après la trempe puis après des revenus opérés à des températures croissantes pendant des durées variables.

La figure donne l'aspect schématique de la position et de l'intensité des raies visibles sur les diagrammes obtenus. Elle correspond à quatre exemples typiques choisis parmi les clichés obtenus.



Le premier diagramme (*a*) montre qu'immédiatement après la trempe à côté des raies caractérisant la phase α (structure cubique faces centrées $a = 3{,}59$ Å) se manifestent quatre raies faibles qui correspondent aux distances réticulaires : 3,56, 2,13, 1,90 et 1,65 Å. Ces raies peuvent être attribuées à une phase γ′ tétragonale de paramètres $a = 2{,}68$ Å, $c = 3{,}56$ Å ; elles sont relatives aux plans d'indices : (001), (101), (110) et (111); on remarque l'absence de la raie (100).

Le second diagramme (*b*) correspond à un revenu de 2 h effectué à 200° C. La raie (001) relative à γ′ n'est plus visible et les trois autres raies sont nettement plus faibles que sur le premier diagramme; mais la position des raies est inaltérée; quatre raies caractéristiques de la phase γ (cubique centrée de paramètre $a = 2{,}68$ Å) apparaissent.

Le troisième diagramme (*c*) schématise un cliché obtenu à 400° C après 2 h

([1]) *Bull. Soc. fr. Min. et Crist.*, 54, 1951, p. 20.

de chauffage. L'aspect du cliché est sensiblement le même que dans le cas précédent mais les raies relatives à la phase γ' s'affaiblissent en même temps que l'intensité des raies dépendant de la phase γ augmente légèrement.

Le quatrième diagramme (d) concerne un échantillon porté à 400° pendant 20 h. On constate alors la disparition complète de la phase γ' au profit de la phase γ.

On voit donc que tout au long de l'évolution thermique, les distances réticulaires des raies caractéristiques des phases ordonnées γ et γ' ne varient pas et que seules les variations relatives d'intensités traduisent la transformation de la phase γ' en phase γ.

Ce résultat est en désaccord avec ceux de Gruhl et Wassermann (²) qui ont fait l'hypothèse d'une phase γ' tétragonale centrée, ordonnée, de paramètres $a = 2{,}50$ Å et $c = 3{,}54$ Å après avoir opéré sur un alliage à 1,8 % à l'état pulvérulent.

Les distances réticulaires des raies calculables au moyen de ces paramètres ne concordent pas avec les résultats de nos mesures. De plus, ces auteurs affirment que la transformation de la phase γ' en phase γ est un processus impliquant une variation continue des paramètres. Ceci aussi est en contradiction avec ce que nous avons observé. Le faible pourcentage de la phase γ' ne nous a pas permis d'obtenir un diagramme suffisamment riche pour autoriser des déductions sur la structure atomique de la maille. Des essais seront poursuivis dans cette voie à l'aide d'alliages de composition différente.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Attaque anodique convenant spécialement à la micrographie électronique des alliages du type nickel-chrome* 80-20, *aptes au durcissement structural tenaces à chaud.* Note de MM. **Yves Baillie** et **Pierre Gilles**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La préparation métallographique des alliages du type Nimonic, effectuée dans les études antérieures, a pu être améliorée grâce à la mise au point d'une attaque anodique à base d'acide fluorhydrique, dont les propriétés ont été étudiées. En microscopie optique, la limite de détection de la précipitation consécutive aux traitements thermiques a pu être notablement reculée. Les avantages en microscopie électronique sont exposés.

Les alliages du type Nimonic, apparentés au système Ni-Cr-Al-Ti (¹), bien que plus complexes, présentent après trempe et vieillissement des précipités submicroscopiques.

Ces particules, mises en évidence dans les études antérieures de l'un de

(²) *Metall. Wissenchaft und Techn.*, 5, 1951, p. 141.

(¹) R. Nordheim et N. J. Grant, *Journal of Metals*, 6, 1954, p. 211 ; section 2.

nous ([2]), ([3]), sont cristallographiquement identiques à la phase Ni_3Al ou $Ni_3(Al, Ti)$, cubique à faces centrées ([4]); elles apparaissent aussi, d'après les travaux récents de L. O. Brockway et W. C. Bigelow ([5]), dans les alliages Inconel-X, à côté d'autres phases et pour certains traitements thermiques.

Or, dans les Inconel-X comme dans les Nimonic, les microcristaux sont en général trop ténus pour être convenablement examinés optiquement; leur étude qualitative, *a fortiori* la mesure de leurs dimensions, n'est possible qu'au microscope électronique.

Très satisfaisants à l'échelle optique, les résultats de l'attaque électrolytique ([5]) se sont montrés médiocres au microscope électronique, à cause d'une corrosion submicroscopique et de dépôts parasites minces. L'étude systématique de l'influence des paramètres électriques et chimiques sur ces phénomènes a finalement conduit à adopter la solution : HF 5 %, Propanol 1,85 %, Glycérol 10 %.

En métallographie optique les figures obtenues avec cette attaque sur des échantillons préparés comme dans les études antérieures (poli mécanique puis électrolytique) sont excellents, révélant les précipités ainsi que leur arrangement : épitaxie, dépeuplement près des joints (*fig.* 1). Le simple polissage

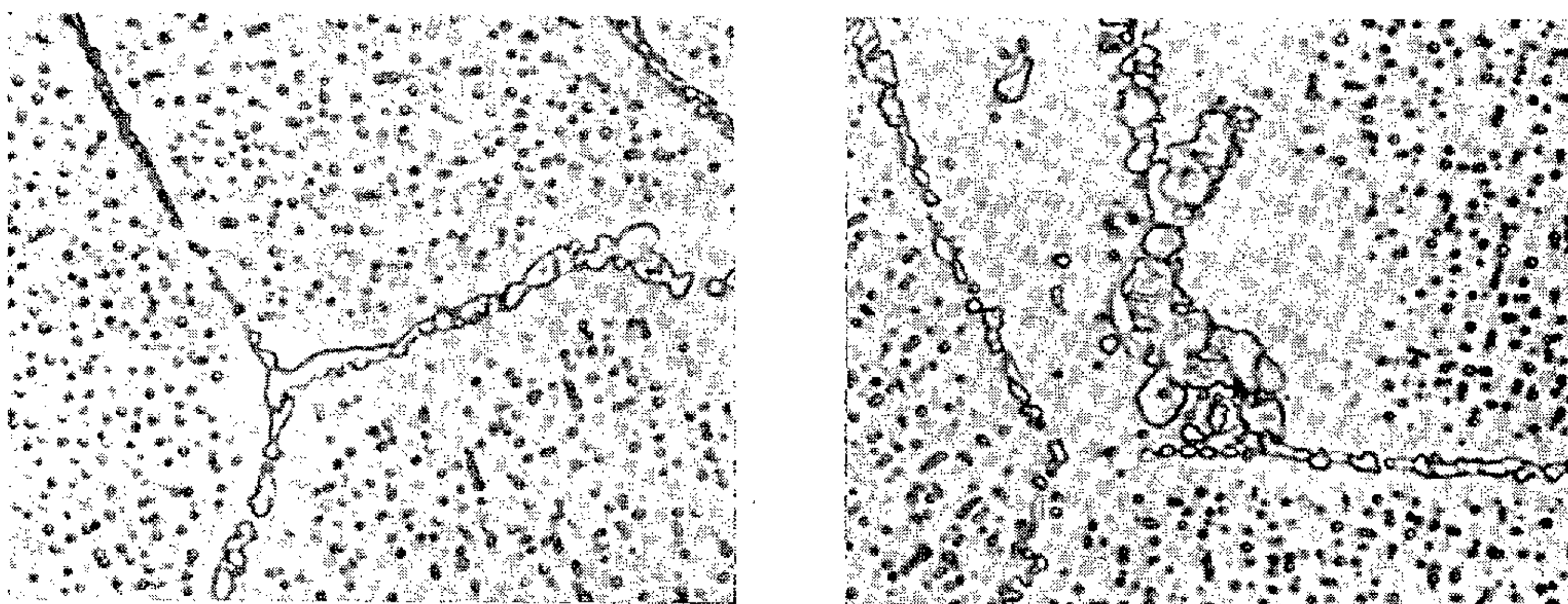


Fig. 1. — Micrographies optiques des précipités et joints de grains révélés par attaque anodique. (G. = 1800). Micrographies optiques d'un alliage vieilli 300 h à 875°C. (G. × 1 800).

électrolytique ne permet de déceler la précipitation, pour l'alliage étudié, qu'aux vieillissements poussés, de 300 h à 900°C par exemple, alors que l'attaque subséquente la révèle, à durée égale, dès 875°C et même 850°C.

([2]) Y. Baillie et J. Poulignier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 181.

([3]) Y. Baillie et J. Poulignier, *Revue de Métallurgie*, 51, 1954, p. 179.

([4]) J. Manenc, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1817.

([5]) *Engineering Research Institute* (Université de Michigan, Ann Arbor, U. S. A., Project n° 2020, Progress Report n° 9, 1954, p. 6).

A cette dernière température, la grosseur moyenne des précipités n'est que de 0,15 μ, voisine de la limite de résolution optique.

L'étude des mêmes échantillons au microscope électronique (réplique à l'alumine) fournit la raison de l'amélioration observée optiquement : *l'attaque déchausse les précipités sans dénaturer sensiblement leur forme* (*fig.* 2). Les empreintes des précipités présentent ainsi des contours dont la netteté et le contraste accrus facilitent les mesures.

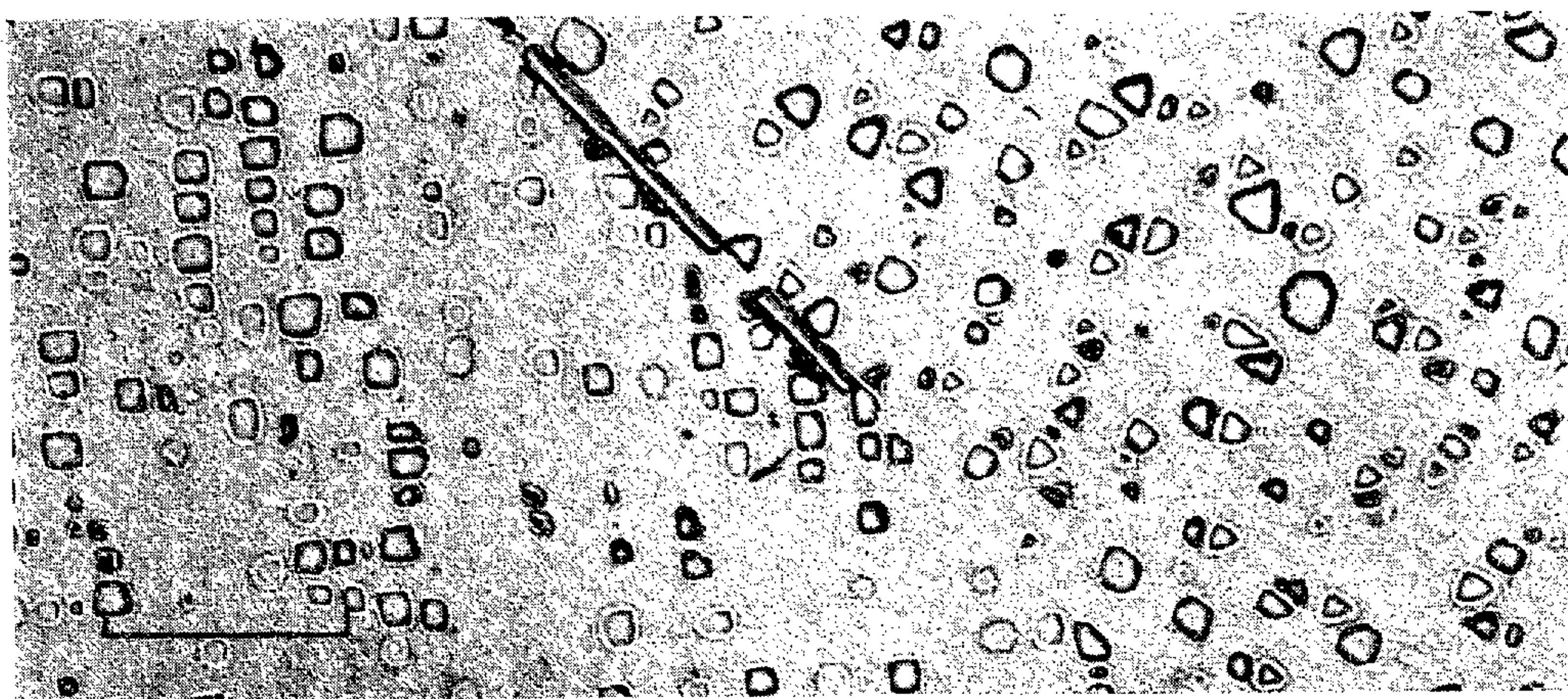


Fig. 2. — Micrographie électronique par réplique à l'alumine d'un alliage vieilli 500 h à 800°. (G = 20 000).

Des contours polygonaux, rarement observés avec le polissage électrolytique seul, apparaissent après l'attaque et correspondent aux diverses projections des portions saillantes des cubes sur le plan de la matrice attaquée, en fonction de l'orientation de ces cubes.

Pour les figures triangulaires, la condition d'une orientation favorable (non parallélisme du plan de polissage avec les arêtes des cubes), nécessaire, n'est pas suffisante : seuls les cubes qui émergent peu de la matrice ne sont coupés que sur trois faces par le plan de cette dernière.

Par ailleurs, le réactif déchausse aussi les accumulations aux joints mais sans produire de fissures de corrosion ; la rupture des répliques sur les limites n'est donc pas à craindre et l'étude de celles-ci est possible.

Enfin, la solution convient aussi aux études par diffraction d'électrons (diagramme par réflexion).

En pratique, la densité de courant optimum dépend de l'état de vieillissement de l'échantillon, se situant entre 20 et 50 mA/cm^2 ; l'attaque est généralement trop faible en dessous et il se produit au-dessus des piqûres importantes. La durée d'attaque déterminant l'épaisseur de la couche dissoute (environ 0,01 μ par seconde à 40 mA/cm^2), doit être réglée en fonction de la grosseur moyenne des précipités à révéler, soit rester comprise entre 10 et 45 secondes pour les alliages du type Nimonic.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle séparation des isomères stériques de l'éthyl-3 pentène-3 one-2.* Note (*) de MM. **René Heilmann**, **Gabriel de Gaudemaris** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La distillation fractionnée analytique a permis de séparer d'une manière rigoureuse les isomères stériques de l'éthyl-3 pentène-3 one-2. Les constantes physiques de ces corps ont été précisées, ainsi que les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge.

Les deux formes stéréoisomères de l'éthyl-3 pentène-3 one-2 peuvent être séparées par cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones A et B, fondant respectivement à 201 et 161° [1].

Dans le cadre d'une étude d'ensemble sur la nature des isoméries présentées par les cétones non saturées, nous avons été amenés à reprendre la préparation, en quantités relativement importantes, de ces isomères stériques à l'état pur.

La cristallisation fractionnée étant un procédé toujours laborieux et rarement quantitatif, nous avons mis en œuvre dans ce but la distillation analytique, effectuée à l'aide d'un appareil Podbielniak, type Mini-Cal 3 400 : dans les conditions où nous l'avons utilisée, la colonne était équivalente à 80-85 plateaux théoriques (taux de reflux 60 : 1; vitesse de distillation : 4 à 5 cm^3 par 24 h).

La cétone brute a été obtenue par la méthode précédemment décrite [1] à partir de l'éthyl-3 pentyne-1 ol-3; toutefois l'hydratation de l'alcool acétylénique a été effectuée selon un procédé récent [2] : Rdt 81 %. Le mélange, avant séparation, avait pour constantes : $É_{35}$ 67-72°; n_D^{20} 1,4450; λ_{max} 230 mμ; ε_{max} 7 900.

La figure 1 donne la courbe de distillation. Les constantes des deux fractions obtenues sont les suivantes :

Fraction I : $É_{50}$ 73°,4; n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 0,864; λ_{max} 230 et 307 mμ, ε_{max} 14 900 et 48,5. SC : F 197° (bloc); DNPH : F 157.

Fraction II : $É_{50}$ 78°,3; n_D^{20} 1,4519; d_4^{20} 0,873; λ_{max} 230 et 307 mμ, ε_{max} 12 300 et 44,5. SC : F 160; DNPH : F 171.

Ces produits sont identiques à ceux que l'on obtient en régénérant les composés carbonylés des semicarbazones précitées. L'isomère A (SC : F 201) conduit à un produit : $É_{50}$ 73-73°,5; n_D^{20} 1,4485; λ_{max} 229 et 307 mμ, ε_{max} 14 700 et 47; SC : F 197 (bloc); DNPH : F 157,5. Pas de dépression pour le point

---

(*) Séance du 14 mars 1955.

(1) R. Locquin et R. Heilmann, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 705; R. Heilmann, *Thèse*, Lyon, 1928.

(2) Hickinbottom, Hyatt et Sparke, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2530.

de fusion des DNPH mélangées (légère dépression due à une décomposition dans le cas des SC).

De même l'isomère B (SC : F 161) conduit à un composé : $É_{30}$ 77,5 — 78° ; n_D^{20} 14,515 ; λ_{max} 230 et 306 mμ, ε_{max} 15 000 et 48. SC : F 160 ; DNPH : F 171. Pas de dépression pour le point de fusion des deux DNPH mélangées.

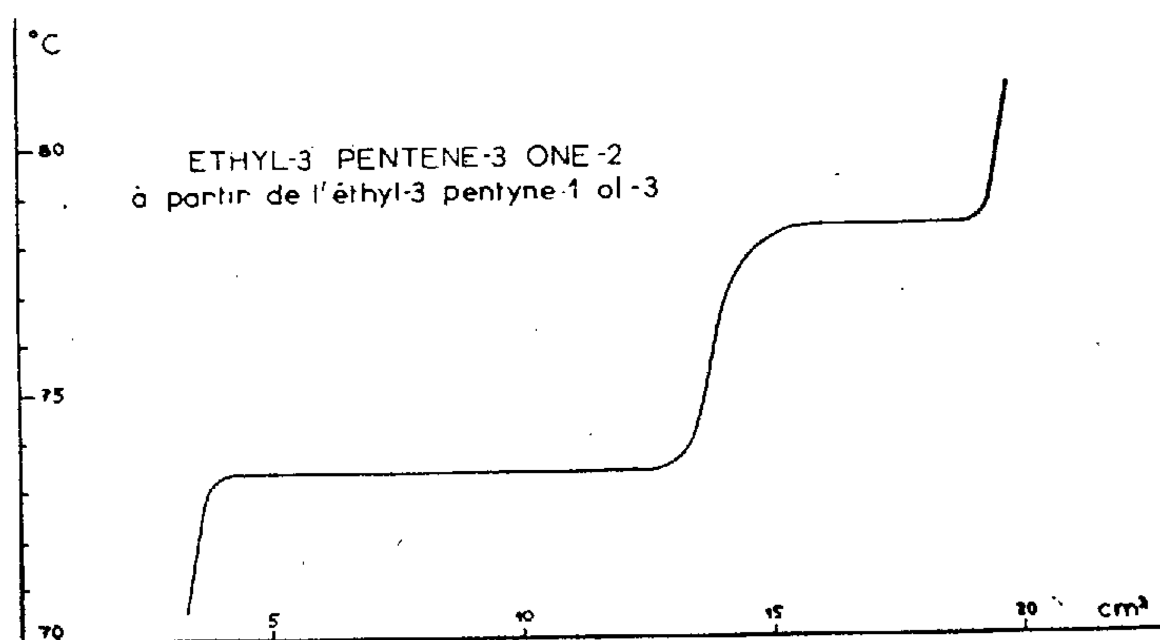


Fig. 1.

On a représenté sur la figure 2 les spectres infrarouges des fractions I et II. Ces spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Leitz à optique de NaCl. L'épaisseur des cuves était de 0,01 à 0,05 mm.

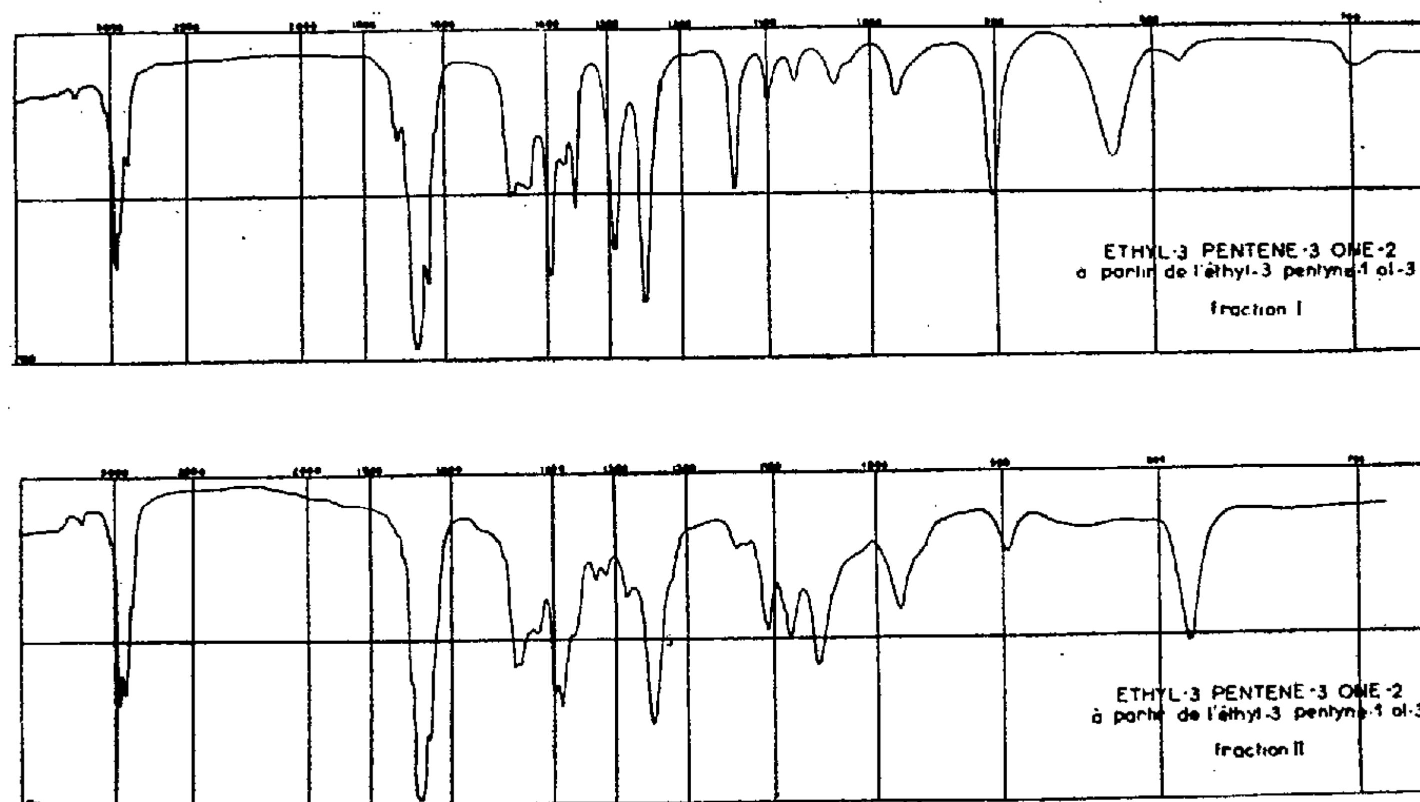


Fig. 2.

Les deux isomères I et II se différencient par les fréquences de déformation du C—H de la double liaison « trisubstituée », qui ont pour valeur respectivement 822 et 788 cm^{-1}.

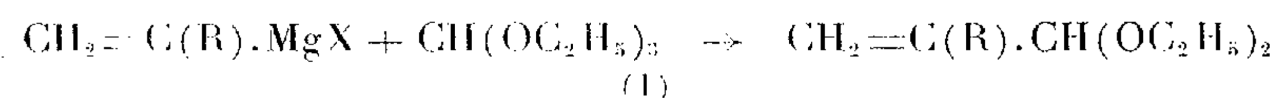
D'autre part, la présence de bandes à 903, 982 et 1295 cm^{-1}, caractéristiques d'une double liaison vinylique, laisse supposer l'existence d'un peu d'isomère non conjugué dans nos produits (en quantité moindre dans l'isomère II). Cependant la valeur élevée du coefficient d'absorption dans l'ultraviolet montre que la proportion de cet isomère non conjugué est faible.

Enfin les fréquences Raman des oscillateurs C=C et C=O ont pour valeur respectivement 1630 et 1658; 1635 et 1661.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens vinyliques* (¹) VII. *Synthèse d'aldéhydes α-β éthyléniques*. Note (*) de M. **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit deux nouvelles méthodes de préparation des aldéhydes α-β-éthyléniques, par condensation des magnésiens vinyliques soit avec l'éther de Kay, soit avec les éthoxycétones $R.CO.CH_2.OC_2H_5$.

La réaction des organomagnésiens sur l'orthoformiate d'éthyle conduit aux acétals et, par suite, aux aldéhydes. Dans ces conditions, l'emploi des magnésiens vinyliques permettait d'envisager l'obtention des aldéhydes α-éthyléniques. En fait, les magnésiens de divers bromures primaires : $CH_2=CHBr$, $CH_3.CH=CHBr$, $C_6H_5.CH=CHBr$ et $C_6H_5.C(CH_3)=CHBr$, ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. Avec les magnésiens des bromures secondaires, nous avons obtenu, avec un rendement uniforme de 50 %, les acétals des *acroléines α-substituées* (I)



$$CH_2=C(R).MgX + CH(OC_2H_5)_3 \rightarrow \underset{(I)}{CH_2=C(R).CH(OC_2H_5)_2}$$

Ceux-ci, agités avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine en milieu sulfurique, donnent les dinitro-2.4 phénylhydrazones (DNPH) des aldéhydes correspondants.



$$CH_2=C(R).CH(OC_2H_5)_2$$

R.	E_p.	d_t.	n_D^t.	DNPH.
C_5H_{11}	95°/13	0,846/23	1,4272/23	F 125-126°
C_6H_5	121°/13	0,979/22	1,5027/22	F 264-265°
$CH_2.C_6H_5$	127°/13	0,959/20	1,4902/20	F 178-179°

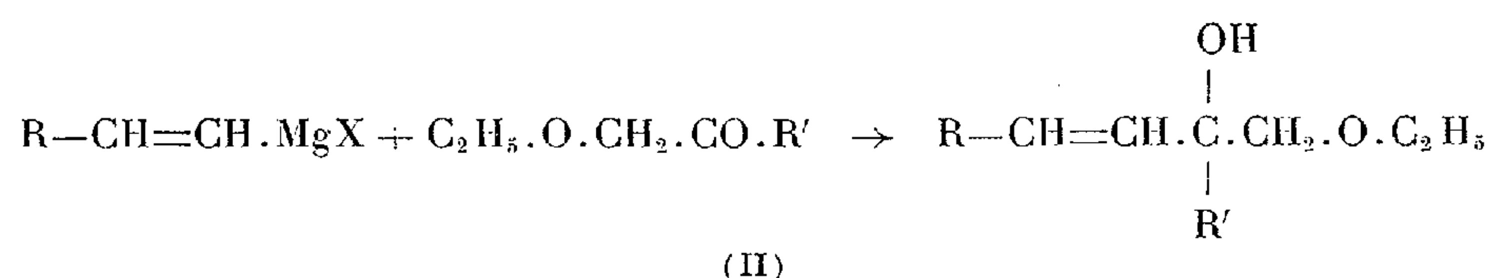
Une autre voie d'accès aux aldéhydes α-éthyléniques a été trouvée dans l'extension de la réaction de Béhal et Sommelet (²). On traite d'abord une

(*) Séance du 21 mars 1955.

(¹) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 631.

(²) *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 89.

éthoxycétone par un magnésien vinylique, d'où l'éthyline d'un *glycol primaire-tertiaire éthylénique* (II)



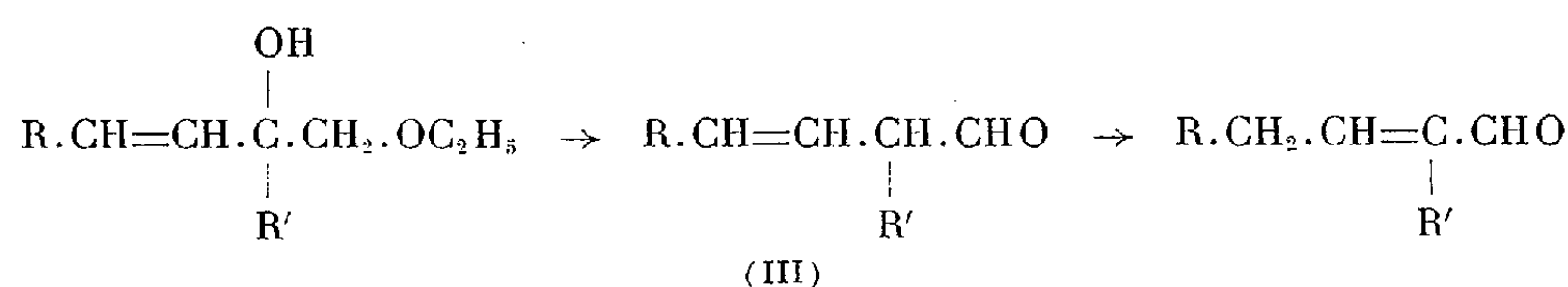
$$R-CH=CH.MgX + C_2H_5.O.CH_2.CO.R' \rightarrow R-CH=CH.\underset{R'}{\overset{OH}{C}}.CH_2.O.C_2H_5$$

(II)

Éthylines (II).

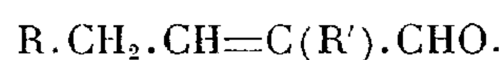
R.	R'.	Rdt %.	$É_p$.	d_t.	n_D^t.
H	C_7H_{15}	61	131°/16	0,875/23	1,4305/23
CH_3	CH_3	43	59-60°/13	0,896/19	1,4370/19
CH_3	C_4H_9	50	100-102°/15	–	–
CH_3	C_7H_{15}	85	93-95°/0,5	–	–

La décomposition de ces éthylines au moyen d'acide formique fournit, avec un rendement de 75-80 %, des aldéhydes α-éthyléniques (III), par suite d'une isomérisation probable, en milieu acide, des aldéhydes β-éthyléniques formés en premier lieu :



$$R.CH=CH.\underset{R'}{\overset{OH}{C}}.CH_2.OC_2H_5 \rightarrow R.CH=CH.\underset{R'}{CH}.CHO \rightarrow R.CH_2.CH=\underset{R'}{C}.CHO$$

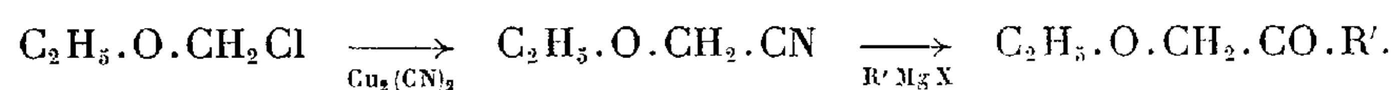
(III)



$R.CH_2.CH=C(R').CHO$.

	R.	R'.	E_p.	d_t.	n_D^t.	DNPH.
a.......	H	C_7H_{15}	116-117°/18	0,845/18	1,4530/18	F 115°
b.......	CH_3	CH_3	38- 39°/18	0,855/21	1,4491/21	F 162°
c.......	CH_3	C_4H_9	82- 84°/18	0,850/22	1,4506/22	F 155-6°
d.......	CH_3	C_7H_{15}	128-130°/18	0,843/21	1,4495/21	F 117°

Les éthoxycétones de départ ont été préparées selon



$$C_2H_5.O.CH_2Cl \xrightarrow[Cu_2(CN)_2]{} C_2H_5.O.CH_2.CN \xrightarrow[R'MgX]{} C_2H_5.O.CH_2.CO.R'.$$

$R' = n.C_4H_9$; $É_{17}$ 75°; DNPH (F 82-83°).
$R' = C_7H_{15}$; $É_{14}$ 119-120°; DNPH (F 57°).

Ces aldéhydes sont odorants : l'odeur de (*a*) rappelle le citron, et celle de (*d*) le lys. Seul (*b*) paraît décrit dans la littérature ([3]).

L'action de $CH_3.CH=CH.MgBr$ sur $CH_3.CO.CH_2Cl$ nous a fourni également, avec un rendement de 40 %, la chlorhydrine du glycol primaire-

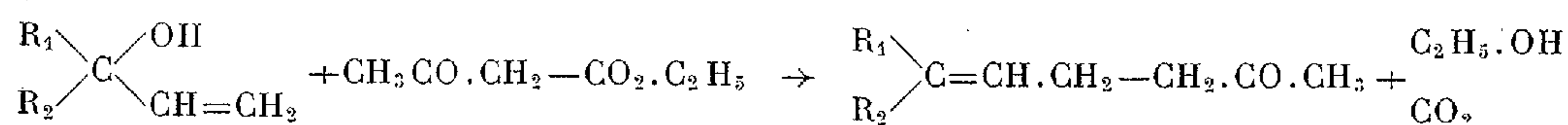
([3]) G. T. MORGAN, *Chem. Indust.*, 52, 1933, p. 518.

tertiaire $CH_3.CH{=}CH.C(OH)(CH_3).CH_2Cl$, $É_{14,5}$ 58-59°; d_{21} 1,030; n_D^{21} 1,4673, qui, agitée avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine sulfurique, donne des aiguilles rouges, F 161-162°, identiques à la DNPH de (*b*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la production de diénones conjuguées à partir d'éthynylcarbinols tertiaires et d'esters acétylacétiques*. Note (*) de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Marcel Delépine.

On obtient les diénones conjuguées par le chauffage d'éthynyl-carbinols tertiaires avec les acétylacétates d'alcools inférieurs. Le mécanisme réactionnel proposé exclut la transestérification. La méthode permet d'obtenir des diénones substituées en α ou α' du carbonyle lorsqu'on recourt aux esters acétylacétiques α ou γ substitués.

Carroll a montré ([1]) qu'en chauffant à température convenable, en présence d'un catalyseur alcalin, un mélange de vinyl-carbinol avec un ester acétylacétique, il se fait une cétone γ-éthylénique : dans le cas du linalol, par exemple, la géranyl-acétone.



Selon cet auteur, le mécanisme de la réaction impliquerait d'abord une sorte de condensation de Michael, le carbone α de l'ester acétylacétique se fixant sur le carbone vinylique, en γ de l'hydroxyle.

Kimel et Cope ont contesté cette explication ([2]); selon eux il se ferait d'abord une transestérification engendrant l'acétylacétate du vinyl-carbinol, et cet ester subirait un réarrangement en un acide β-cétonique, avec décarboxylation simultanée ou subséquente de ce dernier. Ils ont préparé l'allylacétone et plusieurs de ses homologues en chauffant entre 170 et 250° l'acétylacétate d'allyle et ses homologues.

Les deux méthodes, celle de Carroll et celle de Kimel et Cope, ont été appliquées concurremment à des synthèses ([3]).

Kimel et Sax viennent de montrer ([4]) qu'en chauffant à température convenable, pouvant aller de 120 à 200°, des éthynyl-carbinols tertiaires tels que ceux du déhydro-linalol (R_1 : CH_3 ; R_2 : $(CH_3)_2.C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}$) et du

(*) Séance du 21 mars 1955.

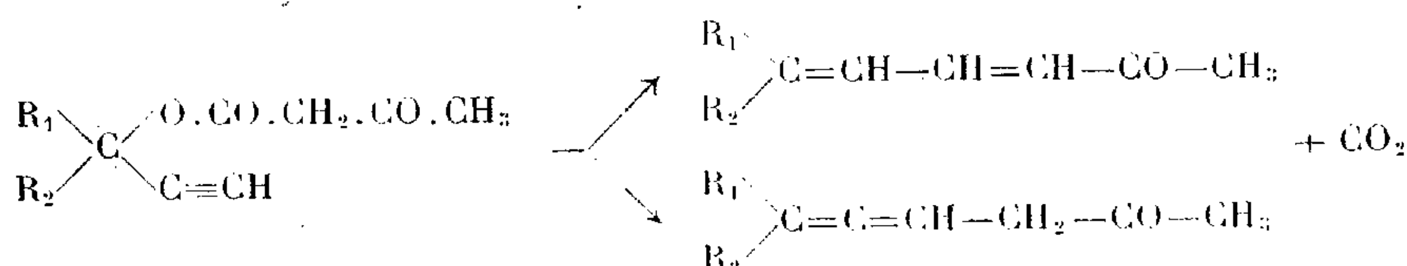
([1]) *J. Chem. Soc.* (London), 1940, p. 704, 1266; 1941, p. 507.

([2]) Kimel et Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1992.

([3]) *Voir* par exemple L. Givaudan et Cie (Y. R. Naves), brevet anglais n° **646 962** (1950) et brevets étrangers correspondants.

([4]) Brevet U. S. n° **2 661 368** (1953).

déhydro-méthyl-3-linalol ($R_1 : CH_3$; $R_2 : (CH_3)_2—C=C(CH_3)—CH_2—CH_2—$) on obtient un mélange de diénone conjuguée et de cétone allénique :



Lacey ([5]), indépendamment de Kimel et Sax, a réalisé la production de diénone conjuguée en chauffant l'acétylacétate d'éthynyl-carbinol tertiaire en présence d'un catalyseur acide, tel que l'acide *p*-toluène-sulfonique.

J'ai éprouvé les deux procédés et j'ai obtenu, dans les deux cas, la formation, en proportion importante, d'acide déhydracétique, même en conduisant l'opération selon Kimel et Sax dans le métal (cuivre ou acier inoxydable) ([6]). Les rendements en pseudoionone ou en pseudoirone n'ont pas dépassé 40-45 % de la théorie.

J'ai recherché la possibilité d'obtenir les diénones en une seule opération, en chauffant ensemble un mélange de déhydro-linalol ou de déhydro-méthyl-3-linalol, par exemple, avec un acétylacétate, tel l'acétylacétate d'éthyle, et ceci en l'absence de catalyseur ajouté. J'ai effectivement obtenu ainsi la pseudoionone, la pseudoirone et, de la même manière, leur homologues par substitution en 9 ou en 11 en remplaçant l'ester acétylacétique par celui d'un de ses homologues par substitution en α ou en γ. La réaction progresse aussi bien dans le nickel ou dans l'acier inoxydable fraîchement polis que dans le verre et les rendements atteignent 60 à 62 % de la théorie, le produit brut étant pratiquement dépourvu d'acide déhydracétique.

Les dégagements d'anhydride carbonique et d'alcool éthylique mesurés au cours de l'opération effectuée entre 160 et 180° sont sensiblement équimoléculaires au cours de la période la plus active, qui est limitée au dégagement de 0,7 à 0,8 équivalent moléculaire.

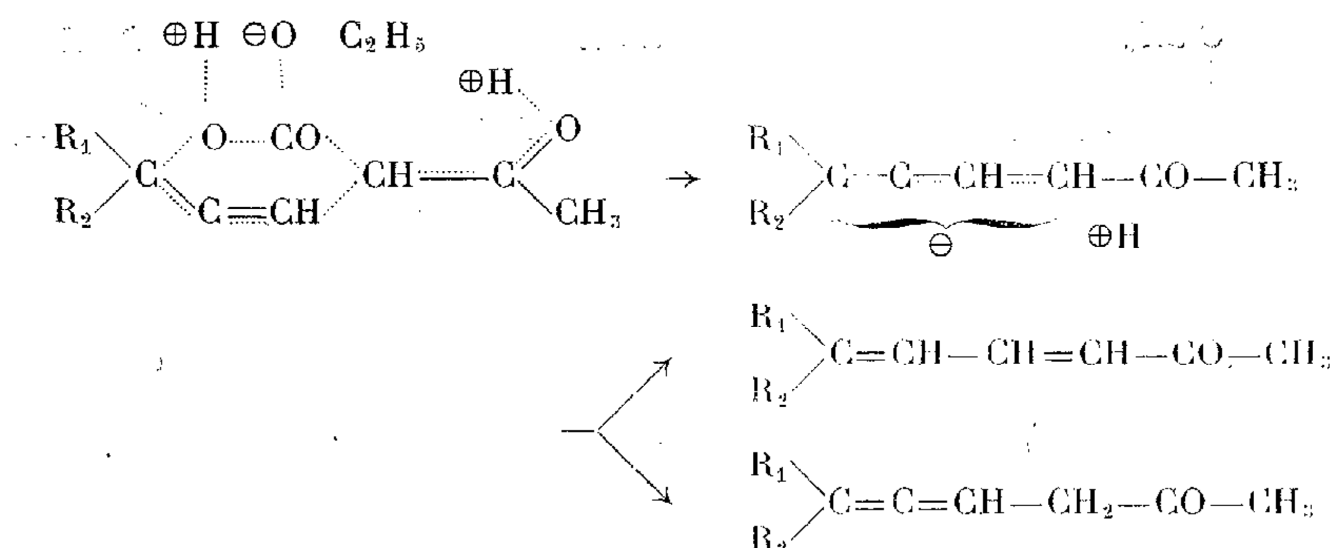
Diverses considérations, qui seront exposées dans une Communication détaillée (*Bull. Soc. Chim.*), m'ont conduit à écarter l'hypothèse de la formation initiale d'ester acétylacétique de l'éthynyl-carbinol. La réaction procéderait par un complexe de transition dont la décarboxylation, simultanée à l'élimination d'alcool, fournirait au C en α du carbonyle l'électron nécessaire à la liaison avec le C venant en β. Ce complexe peut être figuré ainsi, en négligeant les délocalisations des charges électrostatiques, ainsi que la chélatation vrai-

---

(5) *J. Chem. Soc.* (London), 1954, p. 827.

(6) *Voir* à ce sujet, ARNDT et coll., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **69**, 1936, p. 2373.

semblable de l'hydrogène énolique :



Cette hypothèse a fait l'objet d'échanges de vues avec R. N. Lacey.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des éthers-oxydes de la nitro-5 hydroxyhydroquinone*. Note de MM. **Raymond Quelet** et **Amed F. Aboul Ezz**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les dérivés nitrés de l'hydroxyhydroquinone sont d'un accès difficile et n'ont été que très peu étudiés. La nitration directe du triphénol, dans les conditions habituelles, se traduit par une oxydation du noyau et fournit, d'après J. Thiele et K. Jeager ([1]), de l'acide oxalique. En opérant avec le triester acétique, dans l'acide acétique, ces mêmes auteurs ont isolé, avec un faible rendement, une mononitro hydroxyhydroquinone dont ils n'ont pu préciser la structure.

Partant des éthers-oxydes halogéno-nitrés (en position convenable) du pyrocatéchol et de l'hydroquinone, nous avons pu édifier des mono, di et triéthers-oxydes dérivant de la nitro-5 hydroxyhydroquinone; par contre, nous n'avons pas réussi à réaliser la désalcoylation totale permettant d'aboutir au triphénol nitré lui-même.

Éthers méthyliques de la nitro-5 hydroxyhydroquinone. — Par chloration (au moyen de SO_2Cl_2) ([2]), puis nitration ([3]) du vératrole, on obtient facilement le diméthoxy-1.2 chloro-4 nitro-5 benzène (I). Ce dérivé, chauffé à 130° avec une solution hydroalcoolique étendue de soude, subit une double hydrolyse et fournit, avec un rendement de 85 %, le méthoxy-1 dihydroxy-2.4 nitro-5 benzène (III), F 212°.

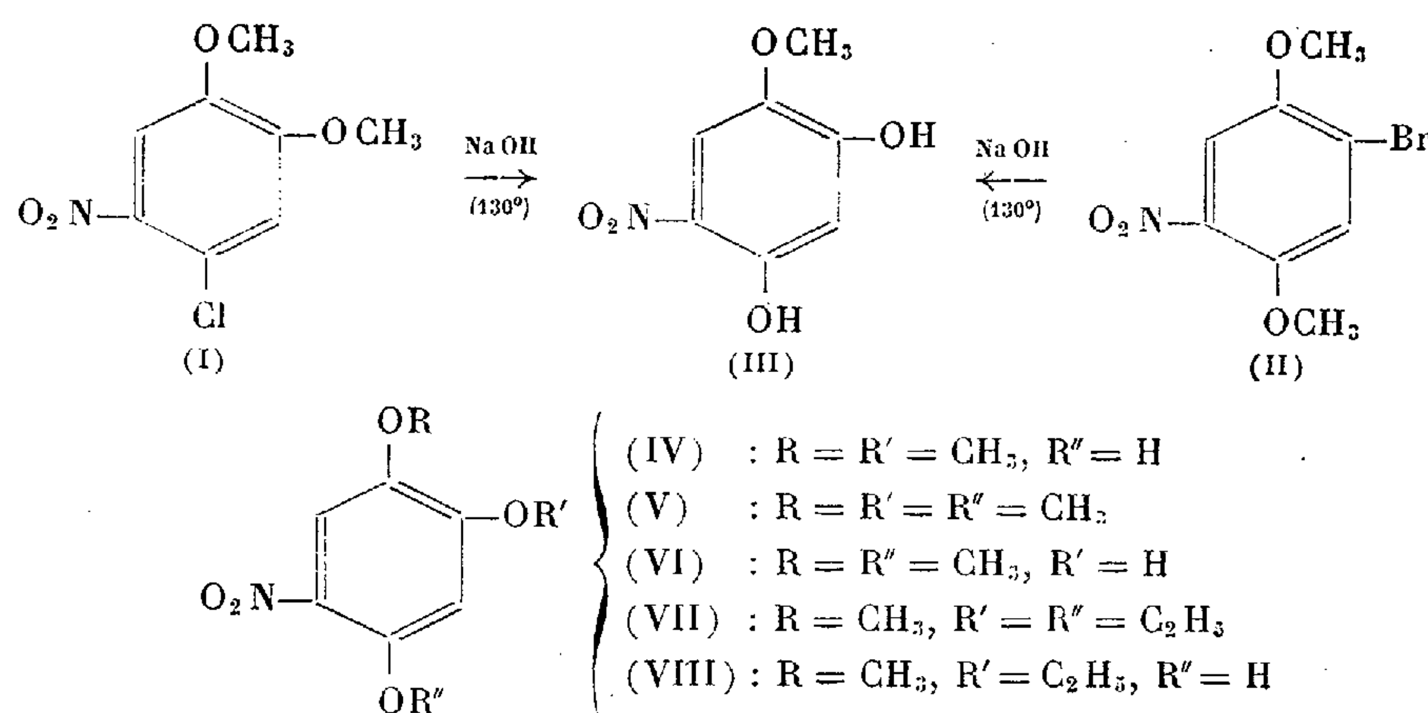
Ce même monoéther méthylique s'obtient, par un processus analogue, en soumettant au même traitement le diméthoxy-1.4 bromo-2 nitro-5 benzène

([1]) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 34, 1901, p. 2837.

([2]) Peratoner, *Gazz. Chim. Ital.*, 28 (1), 1898, p. 232.

([3]) A. Fetscher et M. Bogert, *J. org. chem.*, 4, 1939, p. 71.

(II) ([4]), préparé à partir de l'éther diméthylique de l'hydroquinone.



Comme l'hydroxyhydroquinone, mais plus difficilement, il donne une combinaison bisulfitique. La méthylation par le sulfate diméthylique s'effectue en deux stades bien délimités : en opérant à froid, la fonction phénol située en para de NO_2 réagit seule et l'on obtient quantitativement le diméthoxy-1.2 hydroxy-4 nitro-5 benzène (IV), F 143°; en chauffant, on arrive, mais avec un faible rendement, à obtenir l'éther triméthylique. Ce dernier : triméthoxy-1.2.4 nitro-5 benzène (V), F 130°, qui avait été obtenu par d'autres voies par divers auteurs ([5]), se prépare facilement en faisant bouillir le chloronitrovératrole (I) avec la potasse méthylique (Rdt > 90 %). Les choses se passent différemment lorsqu'on remplace le chloronitrovératrole par le dérivé bromo nitré de la diméthylhydroquinone (II). Par ébullition avec la potasse méthylique, il y a hydroxylation et non méthoxylation et l'on obtient le diméthoxy-1.4 hydroxy-2 nitro-5 benzène (VI), F 147°, isomère de (IV).

Ethers-oxydes mixtes. — Par ébullition du chloronitrovératrole (I) avec la potasse en solution dans l'alcool éthylique, il y a, non seulement remplacement du chlore par un radical éthoxy, mais alcoolyse de la fonction éther-oxyde située en para de NO_2 : on obtient le méthoxy-1 diéthoxy-2.4 nitro-5 benzène (VII), F 121°. Cette structure est confirmée par le fait que ce même composé s'obtient par éthylation du diphénol (III). Dans un premier stade, cette dernière réaction fournit l'éther monoéthylé : méthoxy-1 éthoxy-2 hydroxy-4 nitro-5 benzène (VIII), F 134°.

Divers autres dérivés ont été obtenus en partant du chloro-4 nitro-5 pyrocatéchol, F 170° que nous avons préparé par déméthylation du nitrochlorovératrole.

([4]) Rubenstein, *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 2004.

([5]) Parys, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 49, 1930, p. 45; Oliverio, *Gazz. chim. Ital.*, 73, 1943, p. 181; Gilmann et Thirtle, *J. Amer. chem. Soc.*, 66, 1944, p. 858.

MINÉRALOGIE. — *Essai d'altération artificielle de quelques roches.* Note de M[lle] **Simonne Caillère**, MM. **Stéphane Hénin** et **Pierre Birot**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans le but de préciser les résultats décrits antérieurement ([1]), ([2]), nous avons appliqué aux gabbros de Timiourkane (Maroc) et du Palatinat, ainsi qu'au granite de Louvigny des traitements destinés à provoquer l'altération :

a. Alternance d'humectation et de dessiccation à 70°.

b. Alternance de digestions en solution alcaline (CO_3NaH), pH 8 et acide (acide acétique), pH 5 séparées par une dessiccation, les solutions étant changées chaque semaine.

c. Alternance d'humectation dans une solution à pH 5 et dessiccation à 70°.

Au cours de ces expériences des fragments de roches de 100 à 200 g se sont plus ou moins désagrégés, après 90 alternances quotidiennes, libérant des sables et de l'argile. En outre une croûte nettement plus altérée enrobait les échantillons traités.

Les roches initiales, la partie interne et la croûte des roches traitées ont été broyées et passées au tamis 60.

Un poids de 10 g de chacune de ces poudres a été agité dans l'eau distillée additionnée de citrate d'ammoniaque et mis à sédimenter.

On a ainsi séparé une certaine quantité d'éléments $< 2\,\mu$ qui ont été pesés et examinés aux rayons X.

L'ensemble des résultats est reproduit dans le tableau suivant :

Nature de la roche.		1. Quantité d'argile (%).	2. Nature de la fraction $< 2\,\mu$.	3. Perte d'eau entre 100 et 1000° (%).	4. Somme des éléments colloïdaux extraits (%).
Gabbro (Maroc)	Frais.......	Traces	—	—	—
	Traité......	5,1	Chlorite gonflante	4,0	2,1
Gabbro (Palatinat)	Frais.......	2,3	Montmorillonite	1,8	1,9
	pH alterné..	5,3	»	7,0	2,5
	pH 5.......	6,4	»	6,4	1,9
Granite de Louvigny	Frais.......	1,2	Mica ± minéraux non argileux	0,4	1,1
	pH 5.......	4,9	Montmorillonite + illite	3,3	0,5

([1]) S. Caillère, P. Birot et S. Hénin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2104.

([2]) S. Caillère, P. Birot et S. Hénin, V[e] *Congrès International de la Science du sol*, Léopoldville, 1954, Vol. I (sous presse).

On constate que les roches renferment initialement beaucoup moins d'argile que les roches altérées (colonne 1 du tableau) et cette observation est confirmée car ces derniers perdent plus d'eau au chauffage (colonne 3 du tableau). Enfin l'argile dans la roche traitée est souvent de même nature que dans le matériel frais, et l'on voit se former de la montmorillonite même en milieu acide (colonne 2 du tableau).

Quant à l'illite extraite avec la montmorillonite du granite de Louvigny, traité à pH 5 l'examen microscopique montre qu'elle doit être de néoformation, les feldspaths étant fortement séricitisés.

L'analyse chimique des solutions provenant de l'extractiou de la fraction fine des roches aussi bien fraîches qu'altérées montre que celles-ci contiennent pour une prise d'essai de 10 g des quantités de silice et d'éléments alcalino-terreux de l'ordre de 10 à 40 mg contre quelques milligrammes seulement de sesquioxydes.

Par contre les solutions provenant de l'extraction de l'argile des croûtes d'altération contiennent des quantités de l'ordre de 80 à 100 mg de tous les éléments sauf dans le cas du granite de Louvigny où n'apparaissent, dans la solution, que des éléments alcalins et une petite quantité de silice.

Il y a donc accumulation dans les croûtes des éléments provenant de l'altération.

L'attaque de la silice et des sesquioxydes amorphes par des réactifs spécifiques tels que solution de CO_3Na_2 ([3]) d'hydrosulfite de Na ([4]) oxalotartrique ([5]) dissout des quantités de ces éléments de l'ordre d'une centaine de milligrammes pour 10 g d'échantillon (colonne 4 du tableau).

Les traitements à pH 5 laissent toutefois moins d'éléments extractibles que la roche ayant subi des traitements à pH variable et même que la roche initiale.

En conclusion les méthodes employées provoquent bien une altération profonde des roches déjà visibles à l'examen microscopique des plaques minces.

Elle correspond à la formation d'argile et il semble que ce soit « l'iddingite » des pétrographes.

La nature du silicate formé est à peu près indépendante des conditions de traitement, il s'agit de montmorillonite ou de chlorite gonflante. Enfin le fait qu'il y ait beaucoup plus de phyllite que de substances amorphes met en évidence la facilité avec laquelle ces dernières donnent naissance aux minéraux argileux.

([3]) A. BRUNEL, *Traité pratique de chimie végétale*, II, Paris, 1948, p. 324.
([4]) B. C. DEBB, *J. soil Sc.*, 1, nº 2, 1950, p. 212.
([5]) J. CHABANNES et G. BARBIER, *Ann. Inst. Nat. Rech. Agronom.*, 1, 1950, p. 1.

GÉOLOGIE. — *Les phases successives de la découverte des minéralisations uranifères françaises.* Note de M. **Marcel Roubault**, présentée par M. Francis Perrin.

La découverte des minéralisations uranifères de la France est passée par trois phases :

1. Période antérieure a la découverte du radium (1898). — Seuls sont alors connus des minéraux supergènes, autunite, chalcolite et peut-être zeunérite. Après la découverte de l'autunite à Saint-Symphorien-de-(Marmagne Saône-et-Loire) par de Champeaux (1800), d'autres localités sont reconnues (1); mais leur intérêt ne dépasse pas sensiblement le cadre scientifique.

2. Période comprise entre 1898 et 1945. — Ces minéraux sont alors recherchés pour le radium, des travaux miniers sont entrepris [Marlot aux Ruaux, Saint-Symphorien-de-Marmagne, 1903 à 1910; Lassalle, Crot-Blanc, Grury (Saône-et-Loire), 1930 à 1932; Thave et Demarty à Lachaux et Saint-Rémy-sur-Durolle (Puy-de-Dôme), 1925 à 1927]. Les deux premiers ne décèlent aucun minéral nouveau; Demarty découvre la pechblende à Saint-Rémy-sur-Durolle, en quantité sans intérêt industriel (2).

3. Période postérieure au 18 septembre 1945 (création du Commissariat à l'Énergie atomique). — La prospection reprend en mars 1946; à l'observation de type classique s'ajoute l'emploi de compteurs de Geiger et la création d'équipes spécialisées. En 1946 et 1947 les anciens indices sont confirmés, de nouveaux sont découverts mais demeurent à l'échelle de faits minéralogiques : été 1946, pechblende et quartz (100 g environ) dans les fouilles Thave à Lachaux (Bigay) par X. Doucet et J. Behier. Même période, indice de La Faye (Grury) qui révèle, début 1947, de la kasolite puis quelques millimètres cubes de pechblende avec gummite probable (Dét. Randriamanpita et Patureau, Muséum d'histoire naturelle). Été 1947, placage de quelques décimètres carrés d'autunite et de produits jaunes entre La Crouzille et Ambazac près des indices connus à Chabannes au XIXe siècle.

A partir de 1948, les prospections se développent suivant une méthode rigoureuse, par balayage des zones uranifères possibles (3). Dans les régions actuellement exploitées les principales découvertes ont été les suivantes (4) :

---

(1) A. Lacroix, *Minéralogie France*, 4, 1910, p. 545-548 et 551-552.

(2) Demarty, *C. R.* 64e *Congrès Soc. Savantes*, 1931.

(3) M. Roubault, *Mém. Soc. Ing. Civils*, fasc. nos 1 à 3, p. 95-126.

(4) Les régions en cours de prospection mais dans lesquelles aucune exploitation n'a encore été envisagée (Vosges, Beaujolais, Allier, etc.), ne sont pas considérées dans la présente Note.

1° *Autunois et Morvan.* — Avril 1948, petite quantité d'un produit noir à Grury (La Faye, D 7, N-15, montage W 1) déterminé comme pechblende en mars 1949. Août 1948, aux Ruaux (Saint-Symphorien-de-Marmagne), enduits d'un oxyde noir analogue au précédent. Janvier 1950, chalcolite à Bauzot (Issy-l'Évêque), puis pechblende massive au puits 4 à N-12 le 12 juillet 1950, cette découverte étant l'origine du gisement à fluorine et pechblende disséminée, reconnu jusqu'à — 280 m. Fin 1949, Grury, La Faye (N-15) filon de pechblende massive de « l'atelier », suivi d'un nouveau filon en 1951 (F. Hélène); après deux ans d'arrêt des travaux la pechblende a été retrouvée au N-80 (février 1955).

Autres indices : près de Grury : 1948 (Les Vernays); 1949 (Broailles, Valette, Les Brosses); 1952 (Les Gaulins). Près d'Issy-l'Évêque, 1950 (Montgillard); 1952 (Le Batou). Près de Luzy, 1951 (Les Usages).

2° *Auvergne.* — Deux secteurs principaux : *a. Lachaux.* Aux points connus de Rophin, Bancherelle, Reliez, Bigay s'est ajouté celui de l'Étang de Reliez (décembre 1948); des travaux miniers sur tous ces gîtes (1948 à 1955) ont permis l'exploitation d'un minerai pauvre à parsonite et silice, avec un peu de pechblende à Bigay. *b. Bois Noirs* (12 km Est-Sud-Est Lachaux). Premières traces de minéralisation en 1951 (Saint-Priest, Viaduc des Peux, Limouzat, La Gadaillère). En surface, seule l'autunite était visible; les travaux miniers ont partout montré l'existence de pechblende, en particulier à Limouzat où, début 1954, s'est confirmée l'existence d'un gisement très riche (brèche à pechblende non massive incluse dans un quartz « rouillé » à pyrite).

Autres indices : région d'Ambert (pechblende au Temple, septembre 1954) proche de Saint-Martin-des-Olmes (Demarty, 1925), Arfeuilles (décembre 1952), Mémos (mai 1954), Piaulard (juillet 1954) et Olliergues (décembre 1954).

3° *Limousin.* — Deux secteurs : *a. La Crouzille.* En ce point (20 km Nord Limoges) a été découvert par radioprospection le 28 novembre 1948 *le premier gisement de pechblende massive* avec produits orangés et jaunes, connu en territoire français; le filon, mis à jour en tranchée, se poursuit au-delà de — 200 m (puits Henriette). Dans la même région, gîtes ou indices de Népoulas et La Borderie (janvier 1949), Razés (février 1949), Margnac I (octobre 1949, exploité), Fanay (1949 et 1950), Les Sagnes (1950, exploité), Les Tenelles (juillet 1949 à avril 1953), Augères (mars 1952), Fraisse-Jalinour (décembre 1952), Margnac II, III et IV (mai à décembre 1953). *b. Bessines.* Gisement exploitable au Brugeaud (juin 1949 à juillet 1953) et indices de Champ-Malauzat (mars 1950), Fromental (avril 1950), Varnac (novembre 1950).

4° *Vendée.* — Région prospectée à partir de 1950 par raison de continuité géologique avec le Limousin; aucun indice n'y était alors connu.

Principaux résultats : *a.* Deux gisements exploitables et dont l'étude se poursuit, à La Chapelle-Largeau (Deux-Sèvres, automne 1952) et l'Écarpière-en-Gétigné (Loire-Inférieure, été 1952), ce dernier important, du type à fluorine et pechblende, reconnu au-delà de — 200 m; *b.* un ensemble d'indices voisins des précédents, ou reconnus près des Herbiers (Vendée) en 1951-1952 et 1953 (L'Édrillère).

En conclusion, la France est entrée dans la phase de production industrielle des minerais d'uranium en décembre 1948, avec la découverte de la pechblende massive à La Crouzille (Haute-Vienne); cette découverte, associée à toutes celles qui ont suivi et suivront sans doute, a marqué une étape décisive dans la connaissance des gisements uranifères de notre Pays.

GÉOLOGIE. — *Observations stratigraphiques récentes concernant la paléogéographie de l'Algérie pendant les temps éocènes.* Note de MM. **Georges Busson, Jacques Flandrin** et **Robert Laffitte**, présentée par M. Charles Jacob.

1. A l'Éocène, un bras de mer profond séparait les régions kabyles, au Nord, des régions Sud-telliennes. 2. La discordance majeure du Nummulitique se place pendant les temps bartoniens.

1. Les régions septentrionales d'Algérie, dites « kabyles » — comprenant, entre autres, le massif du Chenoua, celui du Djurdjura et ses prolongements, la chaîne numidique — et, d'autre part, les régions plus méridionales, sont caractérisées par des faunes éocènes distinctes. Pour les anciens chercheurs, les différences s'expliquaient par une différence d'âge : les dépôts des régions septentrionales auraient appartenu à l'Éocène moyen (Parisien), ceux des régions méridionales, à l'Éocène inférieur (Suessonien). On se reportera pour l'historique de la question et l'étude des faunes aux mémoires que l'un de nous a consacrés au Nummulitique d'Algérie (1).

Les progrès de l'étude stratigraphique des faunes de l'Éocène méditerranéen, grâce notamment à L. Pervinquière, amenèrent à douter de ces attributions d'âge. Dès 1922, M. M. Dalloni (2) émettait l'hypothèse que les régions littorales et méridionales avaient pu être séparées par un seuil.

Cette hypothèse fut développée (1), car elle permettait d'interpréter aisément :

1° les différences de faciès entre le Lutétien transgressif des régions kabyles et celui des zones méridionales, qui succède en continuité de sédimentation à tous les étages plus anciens;

2° l'opposition faunistique entre le Lutétien du Nord où vécurent des faunes caractérisées

(1) J. Flandrin, *Matériaux carte géol. Alger*, 1re série, n° 8, 1938; *Bull. Serv. géol. Alg.*, 2e série, n° 19, 1948.

(2) *La géologie du pétrole*, Alger, 1922, p. 61 et 253.

par de nombreuses Nummulites granuleuses, et celui du Sud où se trouvent en abondance d'autres formes, telles que *N. gizehensis* et des Thersitées;

3° l'absence très générale d'Éocène inférieur et *moyen* en place dans les zones intermédiaires du sillon tellien.

Des découvertes récentes ([3]), ([4]), ([5]) modifient ces faits. L'examen systématique de marnes du sillon tellien a en effet montré qu'en de nombreux points, du Dahra au département de Constantine, il existait des microfaunes de Foraminifères, le plus souvent planctoniques, caractérisant des niveaux divers du Paléocène au Bartonien, ceci, dans des faciès calcaires et marneux, épais, que l'unanimité des géologues avait attribués au Crétacé supérieur.

Dans ces conditions, à l'hypothèse d'un seuil séparant deux bras de mer, doit être substituée celle d'une mer profonde s'interposant entre deux zones néritiques, qui nourrissaient des faunes différentes, en raison de conditions écologiques distinctes. Les études ultérieures permettront probablement de délimiter l'extension exacte des dépôts de ce sillon et les passages de faciès probables aux sédiments néritiques de bordure. Dans cet ordre d'idées, certains faits déjà connus semblent indiquer que ces passages existent : 1° la présence à la bordure Nord du Tell, à Hammam-Melouane, d'un lambeau calcaire de Lutétien inférieur [([1]), p. 180-181, ([6])] au sommet d'une série argileuse où l'on découvrira peut-être des microfaunes éocènes; 2° l'existence de lambeaux lutétiens sporadiques dans l'Est du Dahra [([2]), p. 110].

2. Les séries marneuses, surmontant les calcaires à silex et terminant l'Éocène au Sud du Tell, ne présentent le plus souvent qu'une faune néritique, inconnue en Europe, et dite africaine. Cette faune est caractérisée par des Ostracés, des Mollusques spéciaux : Gastropodes (*Thersitea*) ou Lamellibranches (*Carolia*), dont la valeur stratigraphique intrinsèque est mal connue. Comme jusqu'ici, lorsqu'on avait observé en Algérie le passage de ces faciès à des séries bien datées à Nummulites (*N. gizehensis*, surtout), il s'agissait toujours de Lutétien, on avait admis qu'elles appartenaient au Lutétien supérieur (« Auversien », au sens alpin du terme, inclus), quoique les deux genres *Thersitea* et *Carolia* soient signalés dans l'Éocène supérieur, notamment en Égypte ([7]). Mais les études récentes ([7]) ont montré que ces séries néritiques sont remplacées vers le Nord par des marnes sans macrofaunes présentant à leur partie supérieure des microfaunes appartenant déjà au Bartonien franc.

([3]) S. N. REPAL, *XIXe Cong. géol. intern.*, *Monog.* 1re série, n° 20, 1952.

([4]) G. et J. GLAÇON, *Comptes rendus*, 235, 1954, p. 1053; G. DUROZOY et J. MAGNE, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 5, 195, (sous presse); G. BUSSON et J. MAGNE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1239.

([5]) R. LAFFITTE et J. MAGNE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1352.

([6]) L. GLANGEAUD, *Carte géol. Nord-Ouest de la Prov. d'Alger*, 1936.

([7]) J. CUVILLIER, *Mémoires de l'Institut d'Égypte*, Le Caire, 1936.

On est donc obligé d'admettre qu'en Algérie, la très importante discordance *dite pyrénéenne*, que l'on situait à la limite du Lutétien supérieur *s. l.*, comprenant l'Auversien [(1), p. 148 et 331)], et du Bartonien, se place en réalité un peu plus haut, dans le Bartonien même, et cela non seulement en quelques points (1), mais d'une manière générale. Ceci indique en outre que la part de sédiments du cycle suivant — dit Nummulitique supérieur et correspondant à une partie du Medjanien et au Numidien *auct.* — qui *peut* revenir au Bartonien (= Priabonien *auct.*) et qui *doit* lui revenir d'après quelques très rares faunes éocènes, semble, comme l'un de nous l'avait déjà indiqué [(1), p. 206], ne pouvoir être que faible.

Conclusion. — La découverte de séries pélagiques de l'Éocène, entre les affleurements kabyles et ceux des régions méridionales, amène à substituer à la notion d'un seuil émergé séparant ces régions, celle d'un sillon marin profond.

D'autre part, la discordance *dite pyrénéenne*, située jusqu'à ce jour à la limite du Lutétien terminal et du Bartonien, doit se placer pendant ce dernier étage, dont la partie inférieure appartient au même cycle sédimentaire que le Lutétien supérieur, tandis que sa partie supérieure doit être représentée par certaines séries de la base du cycle oligocène.

GÉOLOGIE. — *Découverte de Westphalien par sondage en bordure du Morvan (Nièvre).* Note (*) de Mme **Marguerite Grangeon**, MM. **Robert Feys** et **Charles Greber**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les Houillères du Bassin de Blanzy effectuent actuellement une importante campagne de sondages (1) dans la région de Decize, alentour du gisement de La Machine, et plus particulièrement dans le secteur où l'ancien sondage de Marcy I avait trouvé du Stéphanien productif (2). Des sondages récents ont retrouvé ce Stéphanien déposé sur d'épais conglomérats polygéniques, dits « conglomérats de Verneuil », reposant eux-mêmes à l'ancien sondage de Verneuil et dans l'exploitation de La Machine, sur le socle antéstéphanien : culm ou cristallin.

Au cours de cette campagne, les sondages de Marcy II et Marcy III ont été arrêtés dans ces conglomérats. Le sondage de Marcy IV les ayant traversés, a rencontré dessous et pour la première fois une nouvelle assise

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) Tous les sondages cités dans cette Note sont situés sur la feuille géologique de Saint-Pierre 135 — NE. Coordonnées Lambert : Marcy I, $x = 691,8$, $y = 204,7$; Verneuil, $x = 692,8$, $y = 207,15$; Marcy II, $x = 692,5$, $y = 205,5$; Marcy III, $x = 692,80$, $y = 204,80$; Marcy IV, $x = 693,60$, $y = 204,40$; Girodons, $x = 693,15$, $y = 203,45$.

(2) P. Corsin et C. Monomakoff, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, n° 3, 1949, p. 42-44.

productive, avant de toucher le socle. Différente par les caractères pétrographiques des stériles, cette assise ne nous avait livré que quelques mauvaises empreintes, où l'on pouvait reconnaître le genre *Mixoneura*.

Le sondage « des Girodons », terminé en janvier 1955, l'a retrouvée sous les conglomérats polygéniques et l'a traversée entre les profondeurs de 1009 et 1280 m.

Nous avons pu y récolter d'assez nombreux débris végétaux. Nous citons ci-dessous les plus caractéristiques :

Mixoneura ovata Hoffman, var. *sarana* P. B. (abondant entre 1023,50 et 1032, de mauvais échantillons à 1125 et 1148), *Linopteris neuropteroïdes*, var. *minor* Potonié à 1023,50 et 1024, *Mariopteris latifolia* Brongn. à 1033, *Alethopteris lonchitifolia* P. B. (abondant depuis 1032 jusqu'au fond), *Sphenophyllum emarginatum* Brongn. à 1036, 1042, entre 1080 et 1092, *Sphenophyllum majus* Bronn à 1044, de 1080 à 1092, *Renaultia schatzalarensis* Stur à 1066,60, *Diplotmema furcatum* Brongn. à 1036,50, *Pecopteris avoldensis*, Stur entre 1242 et 1259, *Mariopteris* cf. *beneckei* Huth. à 1125. A côté de ces espèces caractéristiques du Westphalien on trouve encore des *Pecopteris* cyatheoïdes, *plumosa-dentata* Artis, des *Pecopteris* de la famille du *P. miltoni* Artis et *P. unita* Brongn., de très nombreux *Asterophyllites grandis* Stern., des Sigillaires cannelées, ainsi que d'autres Lépidophytes indéterminables. Cette assise renferme en outre de très nombreux sols de végétation à *Stigmaria ficoïdes* Stern. et une grande variété de petits *Sphenopteris* indéterminés d'affinités westphaliennes. L'ensemble de cette flore est comparable à celle connue en Sarre-Lorraine dans le Westphalien D ou « assise de la Houve » (flambants supérieurs, zones de Saint-Avold et Faulquemont). Remarquons de plus l'apparition, dans la partie inférieure de ce Westphalien, du *P. avoldensis*, espèce du Westphalien C du Nord-Pas-de-Calais ou « assise de Bruay »; c'est peut-être l'indice de l'existence d'assises plus anciennes que la partie supérieure, caractérisée par l'abondance des *Mixoneura*.

Les stériles de cette série sont des grès riches en silice, très durs, presque des quartzites associés à des schistes quartzeux à forte densité, différents des arkoses kaoliniques et schistes argileux, tendres et plus légers, que l'on a coutume de rencontrer dans le Stéphanien du Massif Central.

La coupe stratigraphique du sondage des Girodons peut se résumer ainsi : sous le Mésozoïque horizontal, le sondage a recoupé, de 241 à 826 m, le Stéphanien contenant la flore habituelle du terrain houiller de La Machine (³), puis, de 826 à 1009 m, les conglomérats de Verneuil, de 1009 à 1281 m, le Westphalien productif et a pénétré à 1281 m dans un microgranite où il a été arrêté à la profondeur de 1286 m.

(³) P. Corsin et C. Monomakoff, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 980.

D'un point de vue paléogéographique, on sait que tous les bassins houillers du Massif Central, inclus dans la Cordillère hercynienne, et déposés sporadiquement dans des cuvettes isolées, débutent au plus tôt au Stéphanien inférieur.

L'âge westphalien de la nouvelle assise découverte près de La Machine ne permet plus de ranger le bassin de Decize dans ce groupe. Par contre, son histoire se rapproche de celle du bassin sarro-lorrain. Tous deux font partie des bassins internes à la Cordillère hercynienne où, dès le Westphalien, le Houiller se déposait dans de vastes dépressions à l'intérieur de terres en voie de pénéplanation. Comme en Sarre et Lorraine, on observe à Decize les traces de la phase orogénique asturienne (entre Westphalien et Stéphanien), puisque les conglomérats de Verneuil, comme celui de Holz, sont transgressifs sur les formations antérieures. On y retrouve à l'état de galets les roches éruptives du socle et ils correspondent bien à une phase orogénique importante.

L'extension de ce Westphalien nous est encore inconnue, puisqu'il n'a été touché qu'en deux points seulement, mais elle est certainement indépendante de celle du Stéphanien de La Machine.

GLACIOLOGIE. — *Comparaison des rôles joués par les tensions internes et par le gradient thermique dans la recristallisation de la glace.* Note de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Louis Néel.

On montre que les cristaux ayant leur axe de plus grande conductibilité thermique (axe sénaire) dans le sens du gradient de température doivent grossir aux dépens de leurs voisins. On estime que cet effet doit souvent l'emporter sur le grossissement produit par les tensions internes, en particulier dans les pénitents de neige et dans la glace morte.

On a attribué jusqu'à présent le grossissement du grain dans la glace de glacier ([1]) à l'*action des tensions internes*, elles-même ayant deux origines : *a.* tensions internes liées au mouvement du glacier, qui ne peuvent dépasser quelques bars, car au delà le fluage les atténue rapidement ([2]) : *b.* tensions internes dues aux dilatations thermiques, qui atteignent également quelques bars au voisinage de la surface lors de fortes oscillations de température diurnes ([3]).

Par analogie avec ce que l'on sait sur la recristallisation des métaux, nous admettrons avec Glen ([4]) qu'il y a déplacement progressif, bien que très rapide, des parois entre cristallites lorsque les tensions internes dépassent certaine

([1]) M. Perutz et G. Seligman, *Proc. Roy. Soc. A.*, **172**, 1939, p. 335.
([2]) J. Glen, *J. of Glaciology*, 2, 1952, p. 111.
([3]) S. Timoshenko, *Théorie de l'Élasticité*, Ch. Béranger, 1936, p. 226.
([4]) J. Glen, *J. of Glaciology*, 2, 1953, p. 219. *Cf.* aussi E. Knopf, *ibid.*, p. 297.

valeur. Selon Perutz [1] cela est dû à ce que les cristallites ayant leurs plans de glissement (0001) voisins des plans de cisaillement ont une plus grande énergie et grossissent. Mais, jusqu'à preuves à l'appui, tout ce que l'on peut dire c'est que de tels cristallites ne seront pas broyés lors d'un mouvement différentiel important, tel qu'il y en a dans les bandes bleues.

On peut par contre démontrer l'influence des tensions internes en tenant compte de l'*anisotropie du module d'élasticité*. Soit une paroi de 1 cm^2 perpendiculaire à la tension σ; de part et d'autre les axes optiques font des angles différents avec σ, et par suite les modules d'Young sont E_1 et E_2. Lorsque la paroi se déplace de dx, l'échantillon s'allonge de $dl = \sigma dx/E_1 - \sigma dx/E_2$, et la tension effectue un travail $\sigma dl = \pi dx$, avec

$$\pi = \sigma^2 \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right)$$

[cela si les parois latérales sont libres. Si elles sont fixes, il faut multiplier par $1 - 2\nu^2/(1-\nu)$ voisin de 1].

On trouve ainsi que tout se passe comme si les parois entre cristallites étaient soumises à des pressions hydrostatiques normales π. Cette pression est maximum si

$$E_1 = E_{\parallel} \qquad (= 1.8.10^{10} \text{ C. G. S.}),$$
$$E_2 = E_{\perp} \qquad (= 3,2.10^{10} \text{ C. G. S.}) \quad (^5)$$

Si $\sigma = 2$ bars, $\pi = 100$ dynes/cm^2.

Mais nous pensons que *les gradients de températures jouent aussi directement un rôle*. On sait depuis Forbes [6] que la chaleur se propage mieux dans la direction de l'axe sénaire que dans les directions perpendiculaires (résultat contesté par Straneo, confirmé par Trouton). La vitesse d'accroissement de l'entropie spécifique en régime permanent

$$\dot{S} = \operatorname{div}\left(\frac{Q}{T}\right) = \frac{k}{T^2}(\operatorname{grad} T)^2,$$

(k, conductivité), est donc plus grande lorsque l'axe sénaire est dans la direction de propagation de la chaleur. Dans de tels phénomènes irréversibles, Onsager définit une fonction $1/2\,\dot{S} - \Phi(J, J)$, qui pour un cristal hexagonal sans pouvoir rotatoire se réduit à $1/2\,\dot{S}$, fonction qui doit être maximum pour que l'état de régime soit stable [7]. Il y a donc tendance pour les cristaux les plus perméables au flux de chaleur à grossir aux dépens de leurs voisins. Ce raisonnement thermodynamique ne présuppose rien sur le processus de recristallisation.

---

(5) Hess, *Drude Annalen*, 8, 1902, p. 405.
(6) Forbes, *Proc. Edinb. Soc.*, 8, 1872, p. 62.
(7) Onsager, *Phys. Rev.*, 37, 1931, p. 405.

Ce dernier effet explique le grossissement très rapide du grain à l'intérieur d'un pénitent de neige (et donc que le grain soit plus gros dans la partie supérieure, qui a fait plus longtemps partie d'un pénitent) ([8]). Des mesures expérimentales aussi bien que des calculs théoriques dont nous rendrons compte par ailleurs nous ont donné comme moyenne quadratique (dans l'espace et dans le temps) des gradients thermiques dans un champ de pénitents 0,2°/cm environ. Nous admettrons que l'énergie mise en jeu par cet effet varie comme $(\text{grad } T)^2$.

Le grossissement sous l'effet d'un gradient thermique explique aussi que le grossissement se poursuive dans la glace morte, alors que les tensions internes se sont relachées, et que les axes sénaires y soient, au voisinage du sol ou des débris morainiques, perpendiculaires à la surface. Il explique de même le grossissement remarquable au voisinage d'une lampe dans une grotte sous-glaciaire observé par Seligman ([1]). Enfin il explique peut-être les résultats incohérents obtenus pour l'orientation des axes optiques, dans des mesures où l'on n'a pas tenu en compte le facteur gradient thermique ([9]).

Notons pour terminer l'existence d'une *tension superficielle de paroi* entre cristallites, en général négligeable, mais qui en l'absence de tout autre facteur suffirait pour faire croître les gros cristaux au dépens des petits (analogie avec les bulles d'une mousse).

Bien entendu cette étude théorique faite pour la glace peut sans doute s'étendre à certains métaux, aux grès métamorphiques, etc.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur l'interprétation des phénomènes d'agitation au rivage sous l'influence des vents de terre.* Note (*) de M. **André Rivière** et Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Suivant l'orientation par rapport au littoral des vents soufflant de terre, l'agitation au rivage peut prendre, soit la forme d'une houle parallèle à la côte et se propageant vers elle, soit d'une houle oblique dont les crêtes présentent parfois une orientation voisine du lit du vent.

Au cours de l'été 1951, des circonstances favorables avaient permis à l'un de nous (A. Rivière) d'observer sur la plage de Saint-Aygulf (Var) la formation, *à partir du calme plat*, d'une mer de mistral (ce vent soufflant de terre et au lieu des observations, à peu près perpendiculairement au rivage). L'agitation normale (houle se propageant dans le sens du vent) s'était établie rapidement, les vagues naissant et prenant une amplitude

([8]) L. Lliboutry, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1191.
([9]) A. MacGregor, *J. of Glaciology*, 1, 1951, p. 564.

(*) Séance du 21 mars 1955.

appréciable dans une bande étroite, distante de la côte d'environ 80 m et par une profondeur d'environ 1,50 m. De cette même zone se détachait une houle de période approximativement égale, mais d'amplitude et de longueur d'onde plus faibles, se dirigeant vers le rivage, c'est-à-dire *contre le vent.* Dans les conditions où le phénomène avait pris naissance, il ne pouvait s'agir que d'une houle *induite* à partir de la zone de propagation normale (vers le large) du mouvement ondulatoire (*fig.* 1, *a*). Le phénomène perdit très vite sa netteté initiale, mais les conditions de son apparition permettaient d'affirmer que les vagues frappant un rivage par vent de terre n'ont pas nécessairement une origine lointaine, mais peuvent résulter indirectement, et par résonance, de l'action normale d'un tel vent.

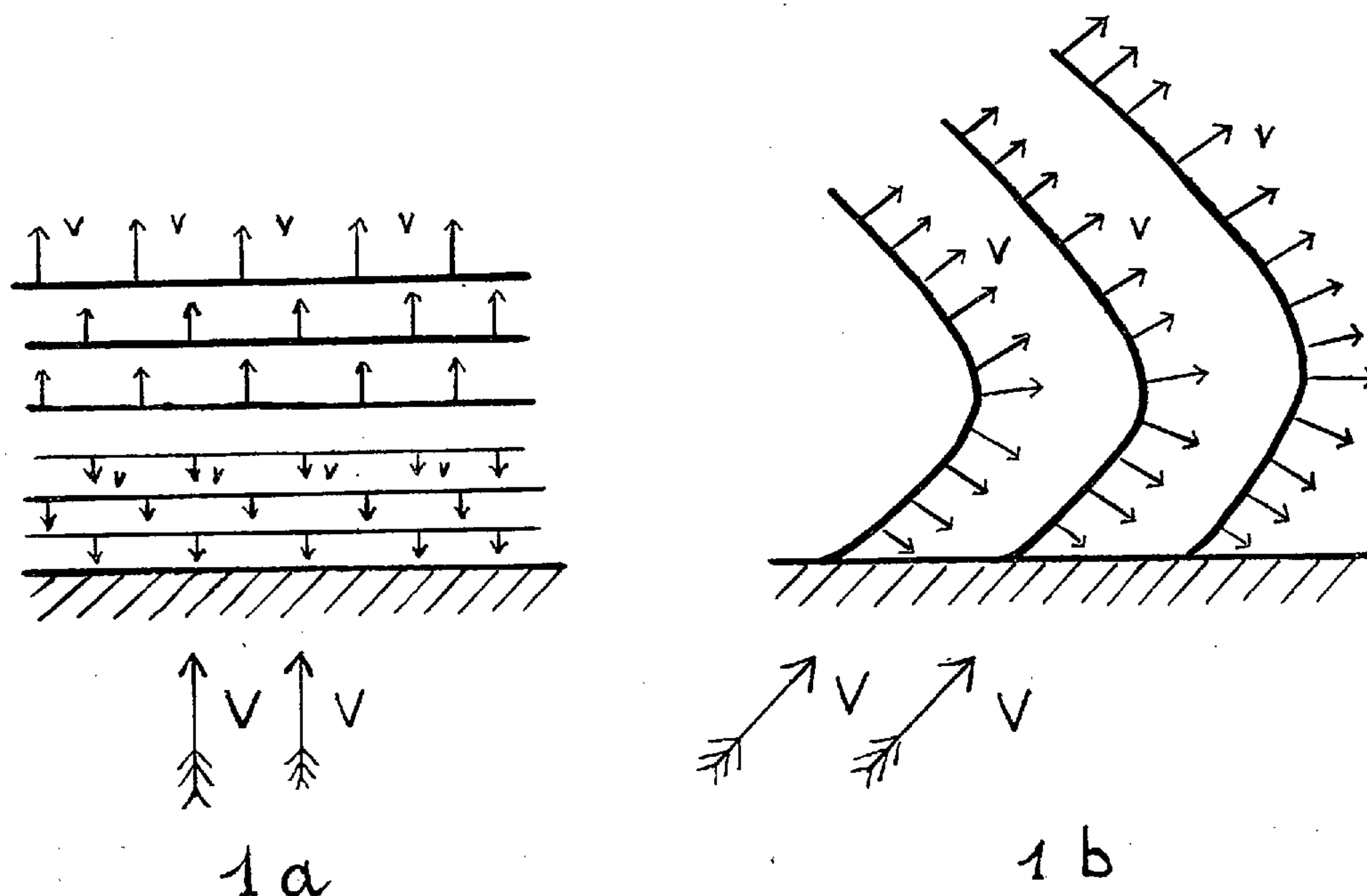


Fig. 1 *a* et 1 *b*. — Agitation au rivage par vents de terre : V, direction du vent ; *v*, direction des vagues.

Au cours de l'une des longues périodes de mistral qui ont affecté la côte languedocienne pendant l'été 1954, notre attention a été attirée par le fait que les vagues déferlant au rivage avaient leurs crêtes très constamment orientées à peu de degrés du lit du vent. Cette zone était séparée du large, où l'orientation de la houle était normale, par une zone de clapotis confus défiant le plus souvent toute tentative d'interprétation, mais, à plusieurs reprises et à la faveur de meilleures conditions d'observation, nous avons constaté que les vagues au rivage se raccordaient à celles du large suivant une courbe régulière (*fig.* 1 *b*). Les vagues au rivage, aux crêtes orientées au voisinage du lit du vent, apparaissent donc comme résultant

d'une houle diffractée à partir de l'agitation normale du large et progressivement réfractée, au fur et à mesure qu'elle atteint des profondeurs plus faibles diminuant sa vitesse de propagation et finissant par la faire déferler.

La seule comparaison des schémas 1*a* et 1*b* montre clairement qu'il s'agit de phénomènes différents. Le second semble être plus fréquent que le premier, probablement limité aux incidences de vent relativement voisines de la normale à la ligne de rivage. Nous n'avons pas pu établir encore dans quelles conditions se produit le passage — qui prend vraisemblablement l'allure d'une discontinuité — d'un régime à l'autre.

Dans le premier cas (vagues induites approximativement parallèles à la côte), les sédiments mis en mouvement par l'agitation au rivage sont lentement entraînés par des dérives littorales, même très faibles, telles que celles qui peuvent résulter du fait que le vent n'est pas rigoureusement perpendiculaire à la côte. Dans le second cas, l'obliquité des vagues déferlant au rivage suffit à provoquer, suivant un mécanisme bien connu, un puissant *courant de vagues* et par suite des transports sédimentaires importants.

Ces observations nouvelles donnent l'explication de l'importance des transports littoraux se produisant sous l'influence des vents de terre et sur lesquels Mme Christiane Razavet (1) et l'un de nous (2) avions attiré l'attention alors qu'ils étaient complètement insoupçonnés. De nombreuses observations de Mme Christiane Razavet (3) et de Jean J. Blanc (4) en ont d'ailleurs depuis confirmé l'importance.

RADIOACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Nouvelle recrudescence d'activité d'origine atomique dans l'atmosphère.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les poussières, la neige et le givre sont radioactifs, mais faiblement. Il n'y a pas danger pour l'Homme, dans le présent.

On prélève des échantillons soit en vol, par la technique habituelle, (sous haute tension, sélectivement), soit au sol, en montagne, par évaporation à siccité des précipitations atmosphériques, ou du givre déposé sur obstacle.

On étalonne l'appareil bétamètre de mesure, au moyen d'une source de

(1) *Proceedings of the third international Congress of Sedimentotogy*, Groningue Wageningen, Hollande, 1951, p. 99.

(2) A. Rivière, *loc. cit.*, 1951, p. 211.

(3) *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1954, p. 41.

(4) Communications orales.

carbone 14. On peut ainsi déterminer, d'après la mesure de l'échantillon, le nombre d'atomes émetteurs de rayons β par centimètre cube d'atmosphère, $n_{A\beta}$. Dans le cas du prélèvement en vol, $n_{A\beta}$ est donné par la formule

$$n_{A\beta} = \left(\frac{1920}{T_s} - 1\right).8.10^{-2}.P_j,$$

où T_s représente la durée, exprimée en secondes, du mouvement de décharge, à l'instant initial, du système électrométrique de l'appareil bétamètre qui a reçu l'échantillon à mesurer; P_j, la période, exprimée en jours, du corps radioactif émetteur de rayons β décelé dans l'échantillon.

Dans le cas des prélèvements par évaporation de neige ou de givre, la valeur $n_{A\beta}$ est déduite des caractéristiques météorologiques : vitesse du vent, hauteur de précipitation, densité en globules de brouillard.

Le givre est généralement formé par la congélation de ces globules d'eau en surfusion, sur l'obstacle récepteur, au moment de l'impact. Ceux-ci englobent tous les centres de condensation, donc en particulier toutes les particules radioactives. Or, la densité des nuages en eau, sous forme de brouillard, est très faible, le givre s'avère donc un excellent « ramasseur » des particules en suspension dans l'atmosphère. Il contribue ainsi très grandement à son épuration. Malheureusement, pour que la teneur du givre soit représentative de la pollution atomique générale, il faudrait effectuer les prélèvements sur des sommets très élevés. Mais dans les conditions actuelles (expérimentation au sommet du Puy de Dôme, altitude 1450 m), elle n'en est pas moins représentative de la pollution locale.

Prélèvement.	Date.	Période de début.	Valeur $n_{A\beta}$.
Neige au sol (1450 m)	6 décembre 1954 ([1])	60 jours	1 atome/cm³ d'atmosphère
	22 février 1955	–	très faible
Vol (3 800 m, prélèvement sélectif)...	25 » 1955	supérieure à 11 h	0,01
Neige au sol (1450 m)	25 » 1955	»	0,2 à 0,5
Givre sur récepteur (1450 m) (*).....	27 » 1955	»	0,1 à 0,2
	2 mars 1955	»	1

(*) Très chargé en thorium ABC (période 11 h) et en suies goudronneuses.

Les valeurs générales de la teneur $n_{A\beta}$ sont comparables aux valeurs normales pour le radon naturel (1 à 2 atomes/cm³). Elles sont donc pour le moment sans grand danger.

On sait, d'autre part, que les organismes inférieurs ont des facultés de défense et d'adaptation considérables : en dernier ressort, ils survivraient donc

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 178.

à une pollution radioactive plus prononcée de l'atmosphère (et des océans) : seuls, les organismes supérieurs les plus vulnérables seraient appelés à se dégrader au cours de quelques générations et probablement à disparaître ([2]).

PALÉONTOLOGIE. — *La famille des Eusarkiidés.*
Note de M. **Frédéric-Marie Bergounioux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une étude sur *Les Chéloniens fossiles de Gafsa* ([1]), j'ai été amené à créer la famille des *Eusarkiidés* pour une forme pleurodire dont les caractères anatomiques étaient encore inédits.

J'ai révisé récemment les restes de Reptiles fossiles conservés au musée des Mines de Phosphates du Sud-Tunisien (Moularès, Redeyef), ainsi que dans les collections Bédé à Sfax, Teste à Sousse et des Services géologiques de Tunisie à Tunis. C'est ainsi que pour s'en tenir aux seules carapaces en bon état de conservation, plusieurs individus ont été dénombrés qui se laissent facilement classer dans trois genres : *Gafsachelys*, *Eusarkia* et *Euclastochelys*, parmi lesquels seul le genre *Eusarkia* avait été décrit.

Il ne fait aucun doute que ces trois genres appartiennent à la même famille dont les caractères peuvent être désormais précisés : Chéloniens pleurodires, à carapace surbaissée; série neurale irrégulière, parfois même absente. Large bordure marginale osseuse, parfois interrompue. Plastron massif formé de 11 plaques, petits mésoplastrons arrondis formant la partie centrale du pont sternal constitué typiquement par un brusque relèvement des pièces hyo- et hypoplastrales.

Dans ce groupe ainsi défini on peut distinguer trois genres :

1. Gafsachelys. — Formes de grande taille. Carapace cordiforme, parfois effilée à l'arrière. Ornementation constituée par des stries irrégulières, anastomosées. Bande neurale rarement complète avec plaques très dissemblables, tant par la taille que par la forme, et souvent séparées par une simple ligne de suture. Plastron massif, échancré largement à l'arrière, épiplastron losangique, mésoplastrons arrondis et réduits. Large encoche de passage des membres postérieurs.

Espèces. — *a. G. moularensis* nov. sp. — Carapace de grande taille, surbaissée, arrondie à l'avant, effilée à l'arrière. Large bande marginale. Écusson nuchal. Bande neurale formée de plaques dissemblables : suprapygale allongée; pygale très grande se prolongeant sans solution de continuité jusqu'au bord postérieur de la carapace; nuchale arrondie et semicirculaire.

([2]) *Voir* à ce sujet : *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, S. D. I. T., 1949, n° 228.

([1]) in C. Arambourg, *Notes et Mémoires, Services géologiques du Maroc*, n° 92, Paris, 1952 (Appendice).

b. G. neurirregularis Berg. — Formes plus petites que les précédentes. Carapace assez arrondie à l'arrière. Bande neurale très irrégulière, ne se prolongeant pas généralement jusqu'à la pygale et ne comportant pas plus de six plaques. Pas d'écusson nuchal. Plastron massif, profondément échancré à la partie postérieure. Petits mésoplastrons mal visibles. Grande encoche de passage des membres postérieurs. Vaste entoplastron losangique.

2. Eusarkia. — Formes de taille moyenne, toujours très massives. Carapace déprimée à l'avant, assez fortement inclinée à l'arrière. Bande marginale développée latéralement. Pas de plaques neurales; grande pygale. Plastron peu échancré à la partie postérieure; entoplastron losangique ou pentagonal. Mésoplastrons petits et semi-circulaires. Écussons intergulaires importants. Écussons huméraux et fémoraux réduits. Pont sternal formé par un brusque relèvement des extrémités du plastron.

E. rotundiformis Berg. — Contour de la carapace à peu près circulaire; pas de plaques neurales, les sutures entre les costales se faisant directement suivant une ligne sinueuse. Sur le plastron ventral, entoplastron irrégulièrement pentagonal; écussons intergulaires empiétant très largement sur l'entoplastron.

3. Euclastochelys. — Formes voisines d'*Eusarkia* dont elles se distinguent par la bande neurale constituée par des plaques bien individualisées. Bourrelets osseux à l'avant de la carapace. Profonds sinus latéraux. Sur le plastron ventral : entoplastron losangique et petits écussons intergulaires.

Eucl. interrupta nov. sp. — Carapace cordiforme, à partie postérieure légèrement effilée. Moule interne décelant un manque d'homogénéité des plaques osseuses, l'avant et l'arrière pouvant se détacher facilement suivant le contour des encoches de passage des membres et de la plaque pygale. Fort bourrelet osseux à l'avant. Bande neurale incomplète; sur le plastron ventral nettement raccourci à l'arrière, entoplastron assez irrégulièrement losangique. Petits écussons intergulaires.

L'importance de cette nouvelle famille paraît considérable. Elle jalonne la migration vers le Sud de la superfamille des Pleurodires connue seulement en Europe jusqu'au début de l'Éocène. Au point de vue éthologique, elle indique un remarquable essai d'adaptation à un milieu marin calme ou lagunaire. Alors que *Gafsachelys* ressemble encore à un animal de haute mer, *Eusarkia* et *Euclastochelys*, par leur massivité, sont déjà des formes paludines caractéristiques qui, cependant, grâce à l'importance des membres postérieurs, devaient être capables de déplacements rapides. Strictement localisés au voisinage de bancs de mollusques (Yprésien ?), ces Chéloniens devaient, sans doute, comme les espèces marines qui les accompagnent, être conchyliophages, avec une mâchoire spécialisée pour le broyage des tests.

Il faut enfin noter que, dans les mêmes gisements, les Cryptodires sont représentés par la famille des Chéloniidés : *Lytoloma elegans*, *L. crassa* et *Chelone Testei*.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'importance de la date de fourniture des engrais azotés au blé*. Note de MM. **Jules Carles, Louis Soubiès** et **Roger Gadet**, présentée par M. Raoul Combes.

Le blé croît suivant un rythme qui provoque le développement successif de chacune de ses parties. L'azote absorbé est orienté vers la partie qui se développe à ce moment-là ; d'où la possibilité d'exalter, par la date de fourniture des engrais azotés, la croissance de telle ou telle partie.

Du blé de printemps Fylgia a été cultivé en pots garnis de 5 kg de terre et de 10,7 kg de sable stérile : chaque pied disposait en moyenne de 25 mg de P_2O_5, 50 mg de K_2O et 50 mg d'azote. Sous forme de nitrate de chaux, l'azote fut fourni, soit avant le semis, soit au moment du tallage, soit au début de la montaison, soit enfin au moment de la floraison (29, 36 et 71 jours après le semis). La récolte fut faite au bout de 108 jours.

Poids sec moyen d'un pied (en grammes).

	Témoin sans azote.	Avec azote au semis.	au tallage.	à la montaison.	à la floraison.
Total	4	6	6,35	7,1	4,5
Grains	1,21	1,83	2,19	1,83	1,37
Tiges	1,28	1,8	1,81	2,1	1,42
Limbes	0,39	0,81	0,91	1,26	0,59
Gaines	0,57	0,87	0,86	1,18	0,64
Protides : poids total	0,148	0,28	0,315	0,49	0,285
Taux des feuilles (%)	2,74	4,85	4,85	7,5	4,8
Taux des grains (%)	7,65	9,35	8,8	14	14,3

Le poids total du pied récolté augmente légèrement si l'engrais azoté n'est fourni qu'au tallage, et davantage encore s'il n'est fourni qu'à la montaison; à la floraison, la fourniture est trop tardive et l'accroissement faible par rapport au témoin.

Le poids des grains représente 30 % du poids total, sauf pour l'azote au tallage où il en représente 34,5 % et pour l'azote à la montaison où ce pourcentage tombe à 25,8. La fourniture de l'azote au tallage favorise donc les grains au détriment de la paille, à la montaison, la paille au détriment des grains.

Les taux de protides révèlent le maintien d'un certain équilibre dans les

feuilles (autour de 4,8 %) [1]; ils varient davantage dans la tige et surtout dans les grains qui reflètent assez bien les déséquilibres nutritifs. La différence entre le témoin et celui qui ne manqua jamais d'azote provient de ce que ces deux pieds, génétiquement identiques, ont insuffisamment ajusté la taille de leurs grains sur la quantité relativement trop grande ou trop petite d'azote dont ils disposaient. Pour les deux derniers, qui doublent presque le taux des témoins, l'azote était trop abondant pour le volume des grains : le taux de 14 % semble bien représenter une limite maximale pour l'espèce. Pour l'azote fourni au tallage, en revanche, le taux tombe au-dessous de celui qui fut approvisionné dès le début : cette baisse, légère d'ailleurs, est significative car elle nous montre les protides, bien que plus abondants, à un taux plus faible parce que répartis dans un plus grand volume de grains.

Nous touchons ici au point fondamental qui explique cette curieuse augmentation du rendement provoquée par le simple retard dans la fourniture des engrais azotés.

La plante n'utilise jusqu'au début du tallage que le seul azote de la semence, alors que s'amorcent les bourgeons des futurs brins. A ce moment, l'azote du grain ne suffit plus et celui du milieu intervient [2] tandis que se forme dans le centre des bourgeons du brin l'embryon de l'épi. Bientôt, une nouvelle orientation se produit : les entre-nœuds se développent l'un après l'autre, chacun commençant son développement lorsque celui qui se trouve au-dessous de lui a terminé le sien, et ainsi de suite, jusqu'à l'épi qui pendant toute la montaison reste en état d'attente et grossit assez peu.

Ainsi donc, l'épi se construit embryologiquement vers la fin du tallage et se développe à la fin de la montaison, tandis que la tige et les feuilles se construisent embryologiquement au début du tallage et se développent pendant la montaison. Les moments critiques pour l'épi se situent donc à la fin du tallage et à la fin de la montaison : son avenir va dépendre des conditions rencontrées à ce moment-là. Le moment critique pour la paille est la période de la montaison, tandis que le début du tallage demeure assez indépendant du milieu.

Dans ces conditions la date de la fourniture azotée peut prendre une très grande importance. A certaines périodes de protéogenèse moins active l'azote du sol, même faible, suffit : l'engrais azoté obtiendra son maximum d'efficacité s'il arrive dans un moment de consommation inten-

---

(1) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 80.

(2) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1758; *Sur la physiologie normale du blé et sa réaction à la fertilisation azotée* (*C. R. Ac. Agr.*, 7 avril 1954).

sive. A cette question d'opportunité s'ajoute un effet d'exaltation sur le développement de la partie qui traverse alors sa période critique. Au lieu d'un développement harmonieux qui respecte les proportions relatives des diverses parties de la plante, nous constatons un sur-développement de certaines d'entre elles. C'est ainsi que l'administration d'engrais azotés au moment de la montaison exalte la production de la paille, tandis que s'il est fourni à la fin du tallage, la masse des grains sera plus importante, et, à la fin de la montaison, nous voyons augmenter le taux protidique des grains.

Si l'on désire donc beaucoup de grains, il convient de fournir le supplément d'azote de l'engrais, non pas au début, mais plus tard pendant le tallage, et si l'on désire que ces grains soient riches en protides, il conviendra de fournir une nouvelle fois de l'azote vers la fin de la montaison.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude de l'action radiomimétique exercée par la triéthylène-mélamine sur les méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa *L.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, présentée par M. René Souèges.

La triéthylène-mélamine exerce sur les méristèmes radiculaires d'*Allium Cepa* d'abord une action mitostatique irréversible, puis une action mitodépressive s'accompagnant d'altérations chromosomiques importantes (fragmentations nombreuses qui donnent naissance à des micronoyaux et, parfois, agglutinations) et, enfin, une action mitodépressive simple.

Si la 2.4.6-triéthylène-imino 1.3.5-triazine (triéthylène-mélamine ou T. E. M.) est utilisée dans la thérapeutique palliative des lymphomes, des leucémies, de la maladie de Hodgkin, etc., les modalités cytologiques de son action ne sont pas encore connues avec précision. F. L. Rose, J. A. Hendry et A. L. Walpole [1], les premiers, indiquèrent brièvement que ce corps produit de nombreux troubles chromosomiques dans les cellules du sarcome de Walker du Rat ainsi que dans les cellules végétales chez les racines de *Vicia Faba* L., on observe des anomalies mitotiques en 24 et 72 h avec les concentrations de 10^{-5} et 10^{-6}, tandis qu'à 10^{-3} et 10^{-4} l'action mitostatique domine, accompagnée de phénomènes de pycnose. Presque simultanément Biesele et coll. [2] obtinrent des résultats de même ordre; leur publication est accompagnée d'une photomicrographie montrant des fragmentations chromosomiques chez l'*Allium*

(*) Séance du 21 mars 1955.

[1] *Nature*, 165, 1950, p. 993-996.

[2] J. J. Biesele, F. S. Philips, J. B. Thiersch, J. M. Burchenal, S. M. Buckley et C. C. Stock, *Nature*, 166, 1950, p. 1112-1113.

Cepa L. mais aucun détail expérimental n'est donné. Une action radiomimétique chez la Fève est rapportée également par A. Loveless [3]. D'autre part, Antikajian et coll. [4], analysant l'action exercée sur des cultures de divers tissus animaux, indiquent que la T. E. M., à la concentration de 4 μg/ml, provoque d'abord un empêchement de l'entrée en mitose suivi d'une certaine reprise mais avec blocage des mitoses en métaphase et action mitoclasique; contrairement aux auteurs précédents, ils n'ont jamais observé de troubles chromosomiques tels que ponts anaphasiques et fragmentations.

Ayant retrouvé récemment une action du type radiomimétique sur les plantules de *Pisum sativum* L. [5], nous avons étudié d'une façon plus détaillée les modalités de cette action sur les racines de bulbe d'*Allium Cepa* L. suivant notre technique habituelle.

1° *Concentration de* 10^{-4}. — 6 h après le début de l'expérience, les cinèses sont encore assez nombreuses; on n'observe aucun trouble du fonctionnement fusorial mais d'assez nombreuses figures d'érosion chromosomique et de très rares images de fragmentation. Après 24 h, les racines sont légèrement tuméfiées; leurs méristèmes, très difficilement dissociables, présentent par endroits des noyaux déformés, d'aspect grossièrement coagulé mais dont les nucléoles demeurent bien visibles; de tels méristèmes sont pratiquement dépourvus de mitoses (par exemple 20 mitoses en tout dont 11 prophases, 2 anaphases et 6 télophases). L'interruption du traitement au bout de 24 h suivie du retour des racines sur liquide de Knop au demi a permis d'observer les phénomènes suivants : après 24 h, les racines se sont allongées très faiblement (2 mm en moyenne, contre 7 chez les témoins); les noyaux ont, dans l'ensemble, une structure à peu près normale mais ne présentent toujours aucune activité mitotique (par exemple, 16 mitoses dans un méristème dont 10 prophases, 3 métaphases, 2 anaphases et 1 télophase). Après 48 h, le nombre des mitoses est très légèrement augmenté (par exemple, 81 mitoses dont 48 prophases, 12 métaphases, 3 anaphases et 18 télophases). Enfin, après six jours, l'allongement est définitivement arrêté chez les racines qui sont alors très fortement tuméfiées; il n'y a plus aucune cinèse; les cellules, souvent volumineuses, présentent un noyau dont le réseau de chromatine est plus ou moins empâté. Un traitement de 24 h par la concentration de 10^{-4} provoque donc, sans être léthal, un arrêt définitif de l'activité mitotique.

---

(3) *Nature*, **167**, 1951, p. 338-342.

(4) G. Antikajian, L. Wright, J. Plummer et S. Weintraub, *J. Nation. Cancer Inst.*, **12**, 1951, p. 269-274; J. Plummer, L. Wright, G. Antikajian et S. Weintraub, *Cancer Research*, **12**, 1952, p. 796-800.

(5) R. Truhaut et G. Deysson, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1123.

2° *Concentrations de* 5.10^{-5} *et* 10^{-5}. — Un traitement de 24 h exerce une action mitodépressive intense (par exemple, 76 mitoses en tout pour 5.10^{-5}, 108 mitoses pour 10^{-5}) et quelques images de méta-, ana- ou télophases présentent des fragmentations chromosomiques. 24 h plus tard, les racines ne montrent plus aucune mitose, même si le traitement a été interrompu et les bulbes replacés sur liquide de Knop au demi.

3° *Concentration de* 5.10^{-5}. — L'allongement des racines est très faible les deux premiers jours puis devient un peu plus important tout en restant nettement inférieur à celui du lot témoin. On retrouve les mêmes variations en étudiant l'activité mitotique, qui est particulièrement réduite après 24 h (par exemple, 352 cinèses en tout dans un méristème). Les fragmentations chromosomiques sont d'abord peu nombreuses puis leur fréquence augmente, passe par un maximum vers le sixième jour et diminue ensuite. On observe dans la même cellule plusieurs fragments, de longueur variable, qui se sont souvent séparés après la formation de la plaque équatoriale ; ils subissent parfois une dégénérescence pycnotique mais, généralement, isolés ou par groupes, ils donnent naissance à des micronoyaux en nombre variable qui restent au voisinage de la cloison séparant les deux cellules-filles. Dans certaines cellules, la formation de fragments s'accompagne de phénomènes d'agglutination se manifestant par l'apparition de ponts chromosomiques à l'anaphase.

4° *Concentration de* 10^{-6}. — Comme avec la concentration précédente, la croissance des racines et l'activité mitotiques, très réduites les deux premiers, jours deviennent plus importantes les jours suivants bien que le traitement ne soit pas interrompu, mais les troubles chromosomiques sont ici très rares et ne s'observent même pas dans tous les méristèmes.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la structure et le fonctionnement du point végétatif de* Scabiosa ukranica *L.* Note de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Roger Heim.

Dès la germination, les mitoses reprenant sur les flancs de l'apex, matérialisent l'anneau initial qui encadre un méristème d'attente réduit apportant parfois des cellules au méristème médullaire. L'ontogenèse apicale de *Scabiosa ukranica* montre que la tige comprend deux ensembles histogéniquement différents : la moelle et tous les autres tissus formés par l'anneau initial.

Dans de précédentes Notes [1] nous avons tracé l'évolution histologique de plusieurs apex de Composées, dont l'un des traits essentiels était l'absence primordiale de *corpus* et la construction de ce dernier durant la germination.

---

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1442 et 239, 1954, p. 80.

L'apex de *Scabiosa ukranica* offre un exemple différent par son évolution et son fonctionnement.

Dès l'hydratation germinative, et sans qu'interviennent des divisions ultérieures pour les construire, les différents territoires du méristème apical sont parfaitement reconnaissables; sous une *tunica* bisériée, un *corpus* réduit surmonte quelques cellules de méristème médullaire. Pendant l'embryogenèse, l'apex a donc achevé sa construction et a même amorcé les premières étapes de son fonctionnement; sur son petit axe, en effet, les deux premiers primordiums foliaires opposés sont formés, et sur son grand axe, l'édification des deux soubassements foliaires suivants est déjà amorcée.

Les premières mitoses apparaissent dans le méristème médullaire qui se recloisonne activement et, presque simultanément, sur les flancs du grand axe, où les soubassements foliaires reprennent leur croissance. Une zone latérale, riche en mitoses, l'anneau initial, s'établit donc très précocement.

De la graine se dégage bientôt une jeune plante dont les premières paires de feuilles se disposent en une épaisse rosette. A un instant donné, l'apex est encadré, sur l'un de ses axes, par deux jeunes ébauches foliaires opposées, de rang *n* (dix par exemple), nées simultanément et dont la surrection l'a entamé fortement : c'est l'aire minimale (*fig.* A). Un flot de mitoses de régénération, tunicales anticlines, part de l'anneau initial, réduit à une ou deux cellules, au-dessus de chacune des deux ébauches. Quelques divisions cellulaires peuvent parfois atteindre le sommet tout proche; cela étant seulement une conséquence de l'exiguïté particulière de l'apex à ce stade. Dès l'extrême début de formation des primordiums de rang 10 de nombreuses mitoses anticlines sont apparues sur les flancs de l'autre axe, assurant la formation des soubassements foliaires de rang 11. Sur la figure B on voit l'activité particulière de l'anneau initial que ses petites cellules assez chromophiles, pourvues d'un gros nucléole rendent nettement reconnaissable à ce stade. Il forme, sur les flancs de l'apex, deux bandes épaisses où l'activité mitotique est intense. Le contraste est frappant avec la région apicale axiale, extrêmement étroite, formée de la *tunica* et du *corpus* sous-jacent, véritable « méristème d'attente » moins chromophile et à l'état de repos. La figure C montre le début de surrection des primordiums de rang 11 sur les soubassements foliaires antérieurement formés.

Si les figures précédentes permettent de comprendre le fonctionnement plastochronique de l'apex et d'apprécier ses changements notables de forme, elles nous instruisent aussi de plusieurs faits. Tant que dure la phase végétative, le *corpus* reste toujours extrêmement réduit et ne comporte que deux ou trois cellules en section. D'autre part, il se divise

très souvent périclinalement (*fig.* A et C) et les cellules issues de ces divisions, s'intègrent au méristème médullaire. Enfin, lorsque le *corpus* est épuisé par ces apports constants au méristème médullaire, des divisions périclines de l'assise sous-épidermique lui fournissent quelques nouvelles cellules (*fig.* A) : ce processus pouvant d'ailleurs avoir lieu à n'importe quel moment

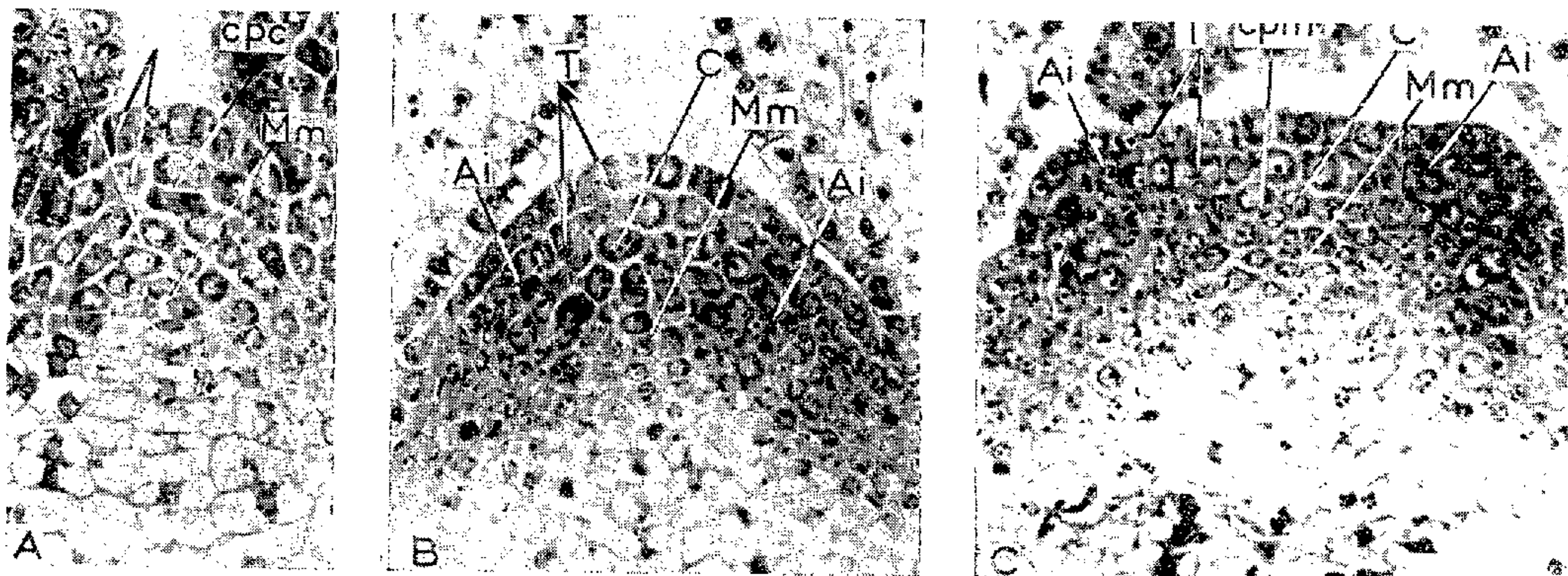


Fig. A : Apex à l'aire minimale; fig. B : aire maximale; fig. C : début de surrection de deux primordiums opposés de rang 11. *Ai* : anneau inititial; *C* : corpus; *cpm* : division péricline donnant du méristème médullaire; *cpc* : division péricline reformant du corpus; *Mm* : méristème médullaire; *T* : tunica.

du plastochrone. L'assise épidermique, où les mitoses sont exclusivement anticlines, joue donc seule le rôle de *tunica* vraie. Ces faits, que les partisans de la théorie des initiales apicales retiendraient soigneusement, montrent seulement que les différents territoires de l'apex ne sont pas autonomes, et que chacun d'eux peut fournir des cellules aux zones voisines. Cependant, les cellules ainsi initiées apicalement ne s'intègrent pas aux feuilles, mais exclusivement au méristème médullaire, donc à la moelle. La figure C montre assez clairement que les primordiums se forment sur les soubassements foliaires et aux dépens de cellules dont l'origine est essentiellement *tunicale* et *latérale*. Le procambium apparaît dans les soubassements foliaires et n'est reconnaissable par les cloisonnements longitudinaux de ses cellules, qu'après les mitoses sous-épidermiques marquant, à chaque plastochrone, l'initiation foliaire. L'apex de *Scabiosa ukranica* offre donc un exemple permettant de souligner, tout particulièrement, la présence dans la tige de deux unités ontogéniquement différentes : la moelle d'une part, dont l'initiation axiale peut remonter plus ou moins haut dans l'apex, d'autre part tous les tissus construits par l'anneau initial, comme Buvat ([2]) l'a précédemment signalé, et dont l'initiation est tunicale et latérale.

([2]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1952, p. 278.

BOTANIQUE. — *Action de quelques substances d'origine végétale sur la prolifération cellulaire des hypocotyles de Radis.* Note de Mme **Juliette Guioneau-Besset**, présentée par M. Roger Heim.

Il existe dans de nombreux produits naturels des facteurs de division dont il est possible d'évaluer l'activité sur la prolifération cellulaire par l'emploi du test radis.

De nombreux auteurs ont montré que divers produits naturels stimulent le développement des tissus végétaux cultivés *in vitro*; Kovoor, en particulier, a étudié l'action qu'exercent un certain nombre de ces produits naturels, soit sur des tissus normaux, soit sur des tissus tumoraux (1). Il m'a paru intéressant de rechercher la présence de facteurs de division dans ces produits et d'évaluer leur activité sur la prolifération cellulaire; dans ce but, je les ai fait agir sur de jeunes hypocotyles de radis décapités sous le nœud cotylédonaire, juste avant l'apparition du cambium, selon la technique employée précédemment (2). Les différents produits ont été préparés par A. Kovoor (1); ce sont les extraits aqueux d'albumens de graines de *Borassus flabellifer*, d'arilles de graines de *Passiflora edulis*, d'embryons d'*Allanblackia floribunda*, d'huile d'*Elaeis guineensis*, les jus de fruits de tomate, raisin, orange, pêche, *Artocarpus integrifolia*, *Anona muricata* et enfin le liquide intracalicinal de *Spathodea campanulata*.

Quelques substances d'origine naturelle, telles que le lait de coco, les extraits d'*Elaeis*, les extraits de *Borassus*, contiennent une auxine dosable au test avoine mais dont la quantité ne peut induire qu'une prolifération des cellules de radis très inférieure à celle produite par les extraits eux-mêmes. Il est donc possible de ne pas en tenir compte.

L'évaluation de l'activité de ces divers extraits sur le test radis a fourni les résultats du tableau suivant.

Nous voyons que dans l'ensemble, les extraits actifs sur les deux tissus ou sur un seul le sont également sur le test radis. Ce test semble donc plus général que les tissus.

On peut en outre relever des résultats curieux. C'est ainsi que l'extrait d'*Allanblackia* qui est actif sur la croissance de fragments de tubercules de topinambour et des tissus de crown gall de scorsonère ne provoque aucune prolifération cellulaire des plantules de radis. Par contre, sous l'action du jus de pêche, les tissus de topinambour et de crown gall de

(1) *Ann. biol.*, 30, 1954, p. 417.
(2) J. Besset, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1068.

scorsonère ne manifestent aucune croissance, tandis que les cellules cambiales des hypocotyles de radis se recloisonnent activement.

Action de quelques extraits végétaux sur le test Radis.

Extrait utilisé.	Quantité minimum de substance pouvant provoquer le fonctionnement cambial (γ).
Lait de coco (+, o)	1 500
Borassus (+, o)	1 500
Elæis (+, o)	3 750
Orange (+, o)	3 750
Allanblackia (+, o)	Inactif
Passiflora (+, o)	30 000
Arto carpus integrifolia (o)	1 500
Tomate (o)	7 500
Raisin (o)	3 750
Anona (o)	3 750
Spathodea (+)	30 000
Pêche	7 500
Témoin (acide indole acétique (+)	0,15

+ signifie que l'extrait est actif sur la prolifération cellulaire de fragments de tubercules de Topinambour cultivés *in vitro*.

o signifie que l'extrait stimule la croissance des tissus de crown gall de scorsonère cultivés *in vitro* [1].

Les conditions expérimentales très différentes des trois tests employés expliquent peut-être, dans certains cas, la variabilité des résultats obtenus. Les plantules de radis traitées pendant un temps très court peuvent réagir aux substances de croissance ayant une action rapide, alors que les fragments de tubercules de topinambour et les tissus de crown gall de scorsonère cultivés pendant une période de deux mois sur un milieu gélosé contenant les extraits naturels, peuvent proliférer même en présence de substances de division à action très lente. Inversement, certains inhibiteurs n'ayant pas le temps de manifester leur activité sur les plantules de radis, masquent peut-être la présence des facteurs de division contenus dans certains produits naturels qui semblent inactifs sur la croissance des tissus de crown gall de scorsonère et de topinambour. On peut encore supposer que les différences de comportement de ces deux tissus résulteraient du fait que leurs systèmes enzymatiques participant à la prolifération cellulaire ne seraient pas les mêmes. Ces hypothèses doivent naturellement être soumises au contrôle des faits.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Jeunes prothalles d'*Aneimia Phyllitidis *Swartz, en provenance de Montréal (Canada).* Note de M[me] LILY ROHLFS, présentée par M. Louis Blaringhem.

Des spores d'*Aneimia Phyllitidis* Swartz mises en culture au Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, dans les conditions qui sont exposées, germent par centaines en donnant de jeunes prothalles dont les principales formes sont représentées sur la figure.

En 1954, le Jardin Botanique de Montréal (Canada) nous a envoyé un lot de fragments sporifères de Filicinées, parmi lesquels nous avons choisi quelques espèces, nous proposant d'en étudier le mode de germination. Ce sont les prothalles filamenteux issus des spores d'*Aneimia Phyllitidis* Sw. qui sont l'objet de l'étude présente.

Les spores d'*Aneimia* nous avaient été envoyées totalement dégagées de leurs sporanges et se présentaient ainsi sous l'aspect d'une poudre très fine, de couleur or pâle. D'après Bellair [1], l'*Aneimia Phyllitidis* ne se multiplie que par les spores.

Nous avons placé les spores, le 14 décembre 1954, dans une boîte de Petri en Pyrex et sur un papier filtre humecté d'eau ordinaire. Au bout d'un mois, nous avons pu constater la présence de très jeunes prothalles filamenteux en voie de développement formés, à ce moment, d'une file de quatre à neuf cellules allongées, un peu plus étroites que le diamètre de la spore échinulée qui restait en place.

Nous avons noté, pour l'ensemble des spores, trois tailles distinctes; les spores de taille moyenne sont les plus nombreuses, environ 50 %, les petites spores 20 % et de très grosses spores 30 %. Nous pensons que le fait d'avoir été dégagées des sporanges a permis de n'obtenir presque exclusivement que de bonnes spores mûres et capables de germer; le nombre élevé de prothalles obtenu semble le montrer.

A l'examen microscopique, les prothalles nous sont apparus comme étant constitués assez différemment les uns des autres. C'est ainsi que nous avons pu en observer : avec rhizoïde (*fig. a*); sans rhizoïde et avec début de ramification (*fig. d*); avec rhizoïde et avec début de ramification (*fig. g*). Nous avons pu remarquer également la forme arquée de quelques-uns d'entr'eux, avec des cellules plus ou moins grosses et souvent bosselées (*fig. b* et *f*). Ces bosses, lorsqu'elles sont très marquées, correspondent toujours à la formation prochaine d'une ramification ou d'un rhizoïde (*fig. a*, *b*, *e* et *g*).

[1] G. BELLAIR et L. SAINT-LÉGER, *Les plantes de serre*, Paris, 1900, p. 199.

Sur la figure *b*, la cellule arquée du prothalle a déjà donné naissance à une nouvelle cellule remplie de grains de chlorophylle. Dans la figure *f*, c'est également la troisième cellule du prothalle qui est arquée et pourrait donner une ramification. La figure *e* représente un cas assez rare dans nos germinations : le prothalle, formé d'abord de quatre cellules en ligne, donne, à la troisième cellule, une ramification secondaire avec chlorophylle et celle-ci atteint la longueur de la pointe initiale du prothalle.

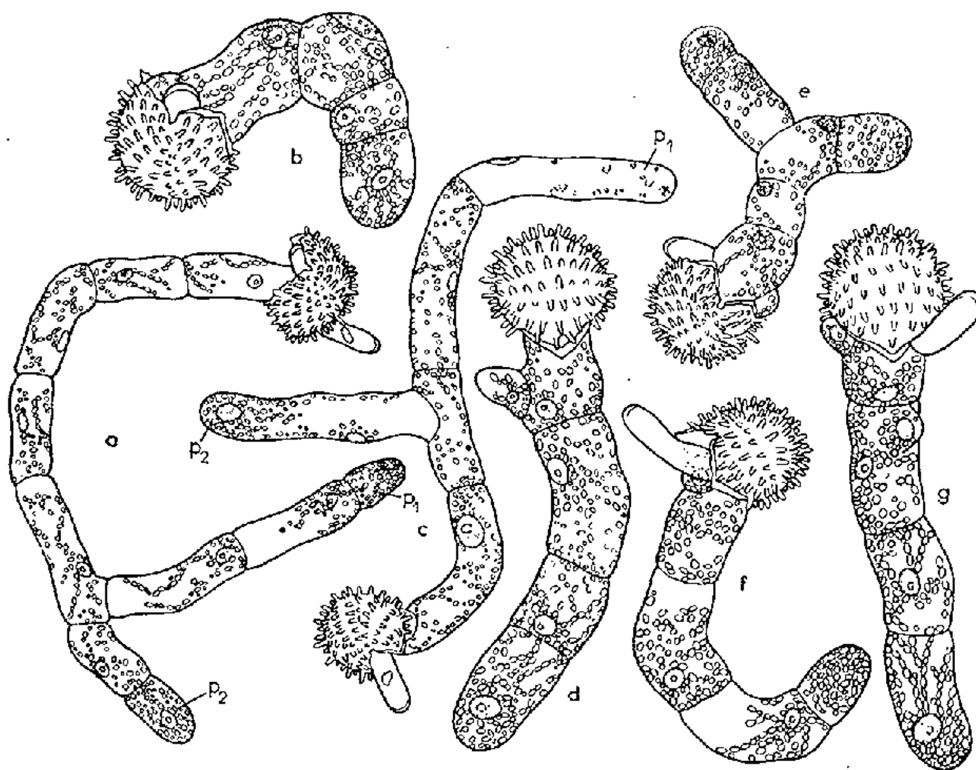


Fig. *a*, prothalle avec rhizoïdes et ramification; fig. *b*, prothalle coudé avec débuts de rhizoïde et d'une ramification; fig. *c*, prothalle ramifié; la pointe initiale p_1 en nécrose, la pointe secondaire p_2 active; fig. *d*, prothalle avec début de ramification nucléée; fig. *e*, prothalle bifurqué avec rhizoïde; fig. *f*, prothalle coudé avec rhizoïde; la troisième cellule pourra donner une ramification; fig. *g*, prothalle avec rhizoïde, ramification dès la base et début de ramification nucléée à la deuxième cellule.

La figure *a* nous montre un prothalle filamenteux de sept cellules, la cinquième donne une ramification qui a déjà atteint trois cellules. La pointe p_2 étant bien active, on peut craindre que la pointe initiale p_1 ne dépérisse, comme c'est le cas dans la figure *c* où nous voyons nettement la pointe p_2, riche en chlorophylle, prendre la direction de la croissance, alors que la pointe initiale p_1 est déjà en nécrose; on y aperçoit encore la trace du noyau appliqué contre la membrane et quelques grains de chlorophylle décolorés. Il est à peu près certain que le prothalle ne va plus croître que par l'activité de la ramification p_2. A ce stade, les filaments prothalliens de nos cultures n'ont montré aucun début de croissance lamellaire.

Rhizoïdes. — Le premier rhizoïde sort de la spore, presque toujours après la première cellule du prothalle. Il forme alors une petite saillie dont on peut apercevoir le noyau *n* (*fig. a* et *c*). L'extrémité de ce rhizoïde jouant le rôle de racine est toujours marquée par une épaisseur de la

membrane et par une légère teinte brune que l'on ne rencontre en aucune autre cellule du très jeune prothalle. Le diamètre du rhizoïde est deux fois plus petit que celui des cellules à chlorophylle constituant le filament au début de la croissance.

Le rhizoïde, même adulte, est une cellule sans cloisonnement ni grains chlorophylliens. Elle peut être longue ou courte, mais, dans l'ensemble, les conditions artificielles d'élevage que nous avons adoptées ne semblent pas favorables à l'allongement de ces cellules destinées à capter l'eau par imbibition constante du support.

En conclusion, cette étude, limitée au tout début de la formation des prothalles et répétée à plusieurs époques, nous a donné les mêmes résultats : départ presque simultané du filament prothallien et apparition du rhizoïde, ce dernier ne s'allongeant pas, par opposition au filament qui, plus ou moins tôt, se ramifie. Nous avons suivi la préparation, en plusieurs étages du filament, de la bosse qui précède la ramification et nous avons pu remarquer, en plusieurs cas, que la ramification secondaire entraînait l'épuisement, puis l'arrêt de croissance de la pointe primaire. Dans tous les cas, les cellules en pleine activité possèdent des granulations chlorophylliennes abondantes, alors que les cellules plus jeunes en sont presque dépourvues.

Enfin, à ce premier stade, les pointes des filaments sont chargées, en abondance, de grains chlorophylliens.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence dans les graines de certaines crucifères d'un enzyme qui provoque la disparition des sénevols.* Note de M. **Émile André** et M[lle] **Marie Carbouères**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré précédemment [1] que la myrosine des graines de moutarde blanche diffère de celle des graines de moutarde noire, de colza et de navette parce qu'elle ne possède aucune action destructrice sur les sénevols, et nous avons conclu qu'il existe dans les trois dernières sortes de graines un enzyme particulier responsable de cette destruction.

Nous nous sommes proposé de démontrer qu'il s'agit d'un enzyme hydrosoluble. En 1911, Brioux [2] qui le premier mit en évidence ce phénomène de destruction a supposé, au contraire, qu'il doit être attribué à un ferment microbien.

En premier lieu, nous avons tenu à montrer que ce ferment destructeur est hydrosoluble. Comme matière première nous avons mis en œuvre des graines de moutarde noire d'Alsace. Nous avons au préalable dosé la

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1274.
(2) *Ann. Sc. Agron.*, **1**, n° 6, 3e série, 1911, p. 259.

quantité de sénevols entraînables par la vapeur que ces graines broyées peuvent dégager après macération dans l'eau. Pour éviter l'action du ferment destructeur pendant la durée de cette macération nous avons commencé par détruire à la fois ce dernier ferment et la myrosine par action de l'eau bouillante versée sur la prise d'essai. Après refroidissement nous avons ajouté à celle-ci 1/10e de son poids de graines de moutarde blanche broyées. Ces graines apportent avec elles la myrosine, mais pas de ferment destructeur. Rappelons que le sénevol de moutarde blanche, le para-hydroxybenzyl-sénevol, n'est pas entraînable par la vapeur d'eau et que sa présence ne gêne pas le dosage des sénevols volatils. Ce dosage a été pratiqué par la méthode volumétrique au nitrate d'argent de Gadamer. Il a donné pour 100 g de graines : allylsénevol, 1,11 g. Nous avons ensuite réalisé l'expérience suivante :

Dans trois ballons de 1 l, B_1, B_2, B_3, on a placé une prise d'essai de 20 g de nos graines de moutarde noire broyées. Sur la prise d'essai contenue dans le ballon B_1 nous avons versé 200 cm^3 d'eau distillée bouillante et nous avons abandonné l'essai à lui-même pendant 24 h. Dans le ballon B_2 et dans le ballon B_3 nous avons versé 200 cm^3 d'eau distillée froide et nous avons abandonné le tout à la macération pendant également 24 h. Après quoi, la bouillie claire contenue dans les ballons B_2 et B_3 a été filtrée. Nous avons obtenu dans chaque cas 185 cm^3 d'un filtrat opalescent.

Si l'enzyme destructeur est soluble dans l'eau, comme la myrosine elle-même, il est contenu dans les filtrats ainsi préparés, lesquels contiennent aussi une petite quantité de sévenol dissous. Le filtrat provenant du ballon B_1 a été versé dans le ballon B_2; celui qui provenait du ballon B_3 a été mis à part. Chacun de ces deux essais (B_1 et B_3) a été abandonné à lui-même pendant encore 24 h avant de procéder à la distillation de l'essence.

Si notre hypothèse est exacte, le filtrat qui contient la myrosine et qui contient aussi l'enzyme destructeur, va provoquer : 1° le dédoublement du glucoside à sévenols et 2° la destruction partielle du sénevol dégagé.

Au bout de 24 h, on procède à la distillation du liquide contenu dans le ballon B_1 et l'on recueille 150 cm^3 de distillat sur lesquels on opère le dosage argentimétrique du sénevol d'après Gadamer. Pour corriger l'erreur apportée par la petite quantité de sénevol contenue dans le filtrat provenant du ballon B_1 (que l'on a versé dans le ballon B_2 pour apport de ferment), on distille le filtrat contenu dans le ballon B_3 mis à part dans cette intention.

Les résultats de notre expérience, rapportés à 100 g des graines mises en œuvre, sont exprimés par les données numériques suivantes :

Ballon B_1 : 0,95 g % d'allylsénevol;
Ballon B_3 : 0,14 g % d'allylsénevol,

d'où allylsénevol dégagé par la prise d'essai mise à macérer dans le ballon B_1 : 0,81 g (rapporté à 100 g de graines).

La perte de sénevol par destruction est donc : 1,11 — 0,81 = 0,30 g, soit 27 %.

Nous estimons que les résultats de cette expérience nous autorisent à conclure que l'enzyme destructeur des sénevols est, tout comme la myrosine, un ferment hydrosoluble.

Poursuivant nos recherches, nous avons fait agir le liquide fermentaire, contenant l'un et l'autre de ces deux enzymes, sur une solution aqueuse d'allylsénevol. Pour cela, nous avons opéré exactement comme dans l'expérience précédente à cette différence près que le ballon B_1 contenait, non pas une bouillie claire de poudre de graines de moutarde noire ébouillantée, mais une solution aqueuse d'allylsénevol saturée à 20° (1,2 g/l) [3]. Nous ne croyons pas utile d'entrer ici dans plus de détails. Contentons-nous de dire que le résultat a été en tous points comparable à celui de l'expérience précédente. Nous avons enregistré en effet une perte d'allylsénevol du même ordre de grandeur, soit 25 % au lieu de 27 %.

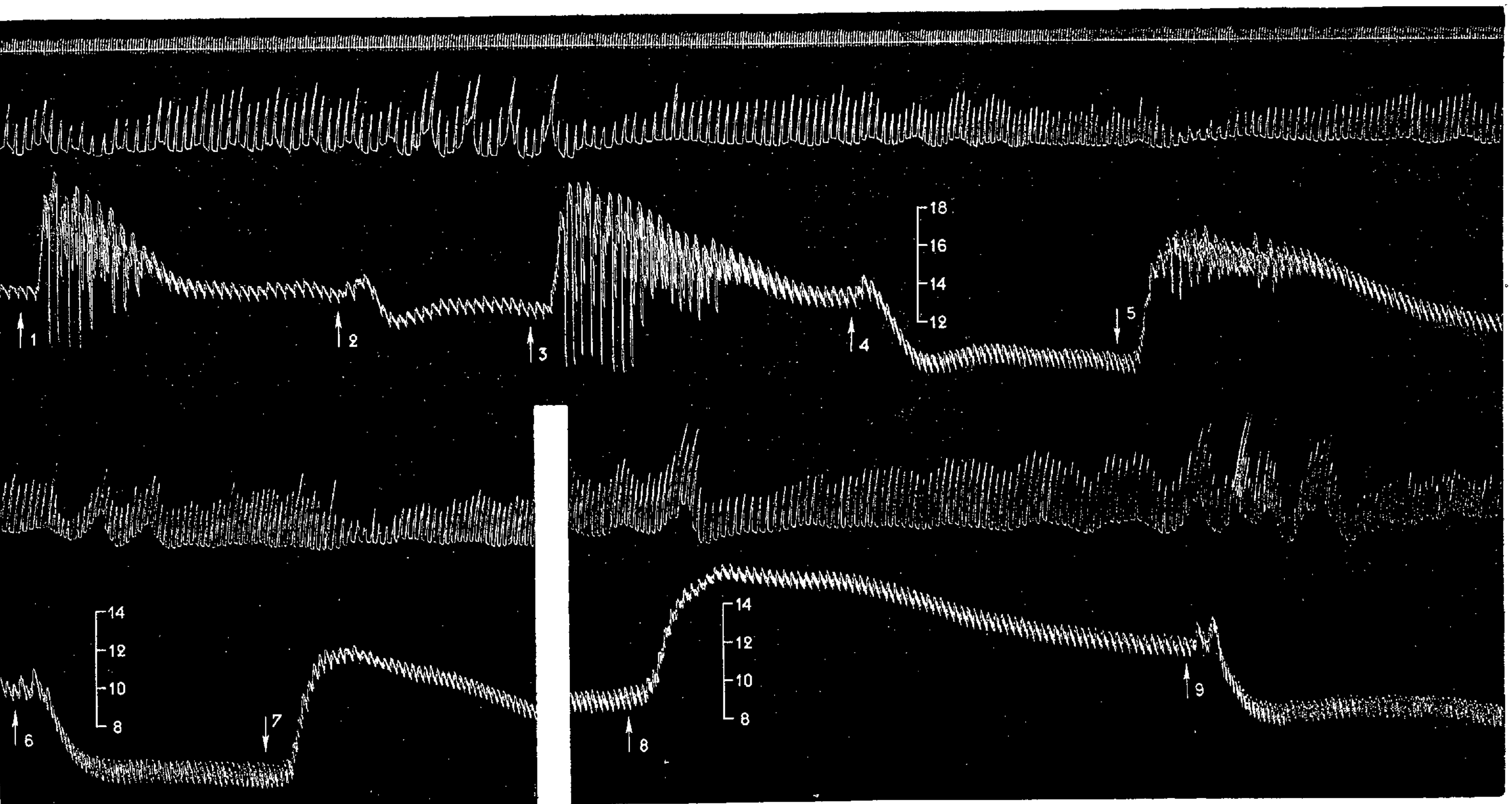
PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés physiologiques d'une Apocynacée africaine :* Hunteria Eburnea *Pichon.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Ayant révélé précédemment le grand intérêt pharmacologique d'une Apocynacée africaine, *Picralima nitida* (Stapf) Th. et H. Durand, nous avons voulu comparer les effets de cette drogue avec ceux d'une autre Apocynacée d'Afrique qui, sous le nom de *Picralima Elliotii* (Stapf) Stapf, avait été rangée dans ce même genre, mais que Pichon a récemment rattachée aux *Hunteria* et divisée en deux espèces : *H. eburnea* Pichon et *H. Elliotii* (Stapf) Pichon.

La collaboration de M. Aubréville nous ayant permis de disposer de quelques kilogrammes d'écorces d'*Hunteria eburnea*, nous avons pu constater qu'elles sont douées d'une très forte action hypotensive qui, à la différence de celles de la plupart des substances auxquelles on a reconnu cette action, se prolonge pendant fort longtemps, et ceci bien qu'elle ne

---

(3) La solubilité de cette substance dans l'eau distillée ne semble pas avoir été déterminée avec précision. Les données que nous avons pu relever à ce sujet dans la littérature spéciale sont contradictoires. Le chiffre que nous donnons a été déterminé par nous-même sur un produit soigneusement purifié.



Chienne de 5 kg, ratière à poils ras, anesthésiée par le chloralose (14 cg/kg). 1re ligne : temps en secondes. 2e et 4e lignes : pneumogramme. 3e et 5e lignes : tensiogramme. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5, 7 et 8 0,015 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst ; en 2, 1 cm³; en 4, 2 cm³; en 6, 4 cm³ enfin en 9, 8 cm³ d'extrait aqueux au 1/8e d'Écorces d'*Hunteria eburnea* Pichon. Tracés réduits de moitié.

s'accompagne — autant du moins qu'on en peut juger par l'examen du tensiogramme — d'aucune réduction de l'activité cardiaque.

Le tracé ici reproduit montre que des injections successives d'extrait aqueux au 1/8e d'*Hunteria eburnea* (1) ont provoqué une hypotension qui a atteint après celle de 0,2 cm³/kg, 15 mm de Hg, après celle de 0,4 cm³/kg, 36 mm, après celle de 0,8 cm³/kg, 43 mm, enfin après celle de 1,6 cm³/kg, 36 mm, la pression carotidienne étant passée après la première de ces injections de 142 à 148, 127, 134 et 132, après la seconde de 138 à 145, 102, 108 et 102, après la troisième de 104 à 111 et 61 mm, enfin, après la quatrième, de 121, 130, 85, 89 et 84 mm.

A l'exception de la première de ces injections qui n'a pas modifié le rythme respiratoire, toutes les autres ont provoqué une accélération de ce rythme qui s'est révélée de 50 % après la seconde, de 33 % après la troisième, enfin de 25 % après la quatrième.

Hunteria eburnea est douée, en outre, d'une activité sympathico-sthénique qui est mise en évidence par l'augmentation et la prolongation de l'hypertension adrénalinique, la pression carotidienne ayant été élevée par une même dose d'adrénaline, au début de l'expérience, de 143 à 203 soit de 60 mm de Hg, après la première injection d'*Hunteria eburnea*, de 132 à 196 donc de 64, après la seconde, de 102 à 170 soit de 68, enfin après la troisième, de 61 à 122 donc de 61, puis de 95 à 162 soit de 67.

Enfin *Hunteria eburnea* produit la dissociation de la bradycardie et de la bradypnée, réflexes que l'hypertension adrénalinique entraîne normalement. Alors, en effet, que la bradycardie adrénalinique a été très fortement diminuée après la deuxième injection de cette drogue et totalement supprimée après la troisième, la bradypnée provoquée par l'adrénaline a été nettement renforcée après ces injections, puisque cette substance qui, au début de l'expérience, n'avait réduit le rythme respiratoire que d'environ 13 %, le diminua après la deuxième injection d'*Hunteria eburnea* d'à peu près 35 %, après la troisième d'environ 30 %.

En montrant que les effets biologiques de *Hunteria eburnea* sont très différents de ceux de *Picralima nitida*, la pharmacologie justifie pleinement les conclusions exclusivement taxinomiques de Pichon. La chimie les confirme elle aussi car nous avons pu isoler de *Hunteria eburnea* un alcaloïde dont le nitrate est très peu soluble dans l'eau, qui paraît fort différent de tous ceux isolés de *Picralima nitida*.

---

(1) Obtenu par coction de 4 h au bain-marie, suivie de macération pendant 20 h, de filtration sur papier, enfin d'addition de 8 mg de chlorure de sodium par centimètre cube.

PHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'effet glycogénolytique dans le foie de Rat observé après injection d'insuline.* Note de M. **Léon Képinov**, présentée par M. Paul Portier.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons établi que la glycogénolyse hépatique observée chez le Rat peu de temps après l'injection de l'insuline (10 mn), et avant l'apparition de l'hypoglycémie, est bien plus la conséquence du traumatisme opératoire, que le résultat de l'action directe de l'insuline. En effet, les expériences ont montré que le traumatisme opératoire subi par le Rat à la suite du premier prélèvement d'un lobe du foie suffit à lui seul pour provoquer dans le foie une glycogénolyse analogue à celle qui s'observe après injection d'insuline. Le foie perd au cours de ces expériences de courte durée, avec ou sans insuline, à peu près la moitié de son glycogène.

D'autre part, il est connu, et nous l'avons nous-même observé, qu'une action prolongée de l'insuline provoque chez le Rat, pendant la période d'hypoglycémie marquée, une disparition presque complète du glycogène hépatique; cette forte glycogénolyse est due, comme cela est admis par de nombreux auteurs, à l'action directe de l'adrénaline dont une forte décharge est provoquée par l'hypoglycémie post-insulinique.

Ces faits nous autorisent à penser que l'insuline, au moins dans les conditions de nos expériences, ne possède pas d'action glycogénolytique propre.

Toutefois, cette conclusion n'exclue pas nécessairement l'existence possible d'une action directe de l'insuline sur le glycogène hépatique, action qui pourrait être masquée par l'effet de l'action compensatrice de l'adrénaline.

Nous nous sommes donc proposé d'examiner la réalité de cette supposition. Dans ce but nous avons étudié, avec un procédé plus direct et dans différentes conditions expérimentales, les relations entre la glycogénolyse hépatique et la glycémie chez les rats normaux et chez les rats surrénalectomisés, tout en prolongeant la durée d'action de l'insuline pendant un temps suffisant pour qu'un état hypoglycémique apparaisse chez ces animaux. L'insuline est injectée dans la veine aussitôt après le premier prélèvement d'un lobe du foie. Le glycogène est dosé dans un échantillon du foie prélevé avant l'injection d'insuline et dans le foie prélevé 1 h 30 après. Nous avons aussi déterminé la glycémie dans toutes les expériences avant le premier prélèvement et au moment du deuxième.

([1]) L. Képinov, *J. Physiologie*, Paris, 46, 1954, p. 709.

Dans une première série d'expériences, nous avons constaté chez les rats normaux, 1 h 30 après l'injection de l'insuline, une hypoglycémie de 0,050 g de glucose en moyenne, par 100 cm³ de sang et une diminution considérable du taux du glycogène hépatique; le foie perd en valeur absolue 420 mg en moyenne (85 à 100 %) de glycogène. Chez les rats surrénalectomisés, nous observons une hypoglycémie très accentuée de 0,029 g du glucose par 100 cm³ du sang en moyenne et, par contre, une glycogénolyse d'une intensité modérée : ces rats perdent en moyenne en valeur absolue 260 mg de glycogène (contre 420 mg chez les rats normaux). Cette glycogénolyse hépatique d'intensité modérée, que nous venons de signaler, nous la trouvons aussi dans une deuxième série d'expériences faites sur des rats normaux ou surrénalectomisés, mais n'ayant pas reçu d'injection d'insuline et ne présentant pas par conséquent d'état hypoglycémique; la glycogénolyse observée dans ces expériences est uniquement provoquée par le premier prélèvement du lobe du foie. Quel que soit le taux initial du glycogène hépatique, le foie perd ici entre 175 et 200 mg de glycogène en valeur absolue (environ 40 %), la glycémie restant normale. Dans une troisième série d'expériences, nous n'avons pratiqué, pour éviter l'influence du traumatisme opératoire, qu'un seul prélèvement du foie et ceci 1 h 30 après l'injection d'insuline. Ici nous avons constaté chez tous les rats, normaux et surrénalectomisés, une forte hypoglycémie : elle est de 0,043 g par 100 cm³ du sang chez les normaux et de 0,033 g par 100 cm³ du sang chez les rats surrénalectomisés. Mais alors que le foie des premiers ne contient que des traces de glycogène (23 mg en moyenne par foie total frais), nous trouvons dans le foie de seconds une forte quantité de glycogène, 226 mg en moyenne par foie total frais.

L'ensemble de ces résultats montre que : 1° lorsque la glycémie demeure normale, soit chez les rats normaux, soit chez les rats surrénalectomisés (comme par exemple dans l'expérience d'une action de courte durée de l'insuline ou à la suite du traumatisme opératoire seul), la glycogénolyse hépatique des animaux reste modérée et présente dans les deux cas des valeurs sensiblement égales; l'absence des surrénales n'influe donc aucunement sur l'intensité de la glycogénolyse hépatique expérimentale des rats à glycémie normale. Cette glycogénolyse modérée n'est pas spécifique de l'insuline puisqu'elle peut être provoquée par le traumatisme et la narcose; 2° après l'hypoglycémie consécutive à l'action prolongée de l'insuline, la glycogénolyse hépatique n'augmente que chez les rats à surrénales intactes. Par contre, chez les rats privés de ces glandes, l'insuline, bien qu'elle accentue encore davantage l'hypoglycémie, ne provoque qu'une glycogénolyse modérée. Les glandes surrénales sont donc directement responsables du fort accroissement de la glycogénolyse hépatique qui s'observe au cours d'une action de longue durée de l'insuline.

Résumé. — Alors que l'insuline agit, comme on le sait, d'une façon directe sur le taux de glucose sanguin en l'abaissant, elle n'a pas d'action glycogénolytique propre. L'effet glycogénolytique observé dans le foie de rat à la suite d'une action de longue durée de l'insuline ne se produit que par voie indirecte et ceci, comme nous l'avons signalé au début de cette Note, par l'intervention des glandes surrénales stimulées par l'hypoglycémie post-insulinique. Aucun fait de ces expériences n'indique l'existence d'une action directe de l'insuline sur le glycogène hépatique.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Au sujet de l'influence des dimensions du test, de son excentricité et de la composition spectrale de la lumière utilisée, sur la convergence binoculaire nocturne.* Note (*) de Mlle **Clotilde Bourdy**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de la convergence binoculaire (1) nous a montré qu'aux faibles éclairements, la convergence tend vers une limite indépendante de la distance du test.

La tendance à la fusion diminue plus ou moins rapidement suivant les dimensions du test, la région de la rétine utilisée et la composition spectrale de la lumière.

Nous avons étudié les variations de la convergence binoculaire pour des luminances allant de 1 à 10^{-6} nit.

Nous avons utilisé

1° Des tests de dimensions variables (14°2′, 1°47′, 35′) placés à 20 cm des yeux de l'observateur et vus avec une excentricité constante $\eta = 7°7'$ (η étant l'angle qui sépare le centre du test du point de fixation).

Le tableau I donne les résultats obtenus pour deux observateurs; la luminance est indiquée en nits, la convergence binoculaire en angles métriques. Chaque nombre est la moyenne de 30 mesures.

La tendance à la fusion semble indépendante des dimensions du test pour les tests suffisamment grands et diminue pour les tests petits.

2° Un test de dimension constante 1°47′ vu avec une excentricité variable (4°18′, 7°7′, 16°42′, 31°48′).

Pour une luminance donnée, la tendance à la fusion diminue progressivement à mesure que l'excentricité augmente.

3° Un test de dimension constante 14°2′ vu avec une excentricité constante 7°7′ devant lequel nous plaçons successivement des écrans colorés rouge et bleu.

La densité de ces écrans ayant été calculée à partir des efficacités lumineuses relatives photopiques CIE, les luminances sont fournies en unités photopiques quel que soit le niveau.

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1537.

La tendance à la fusion diminue plus rapidement pour le rouge que pour le bleu, ce qui peut s'expliquer aisément par l'augmentation de l'efficacité lumineuse relative des petites longueurs d'ondes par rapport aux grandes, aux faibles luminances (effet Purkinje).

TABLEAU I.

	1.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.
				Observateur AI.			
14°2′........	5	5	4,9	4,9	3,8	0,9	0,65
1°47′.......	5	5	4,9	4,8	2	0,8	0,7
35′.......	4,9	4,9	4,8	1,1	0,7	0,7	0,7
				Observateur CB.			
14°2′........	4,77	4,6	4,11	3,65	2,97	2,13	1,93
1°47′.......	4,71	4,5	4,02	3,73	2,91	2,1	1,9
35′.......	4,4	4,26	3,86	3,61	1,91	1,91	1,92

TABLEAU II.

	1.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.
				Observateur AI.			
4°18′.......	5	5	4,9	4,8	3,86	0,7	0,7
7°7′........	4,9	4,9	4,9	4,8	2,47	0,7	0,7
16°42′.......	4,3	4,3	4,4	4,2	1,35	0,6	0,6
31°48′.......	0,4	0,5	0,6	0,8	0,85	0,7	0,7
				Observateur CB.			
4°18′.......	4,87	4,75	4,42	4,12	2,48	1,98	1,8
7,7′........	4,77	4,6	4,11	3,65	2,97	2,13	1,93
16°42′.......	3,66	3,32	3,1	2,83	2,09	1,85	1,72
31°48′.......	2,36	2,16	2,3	2,11	2,07	1,95	1,63

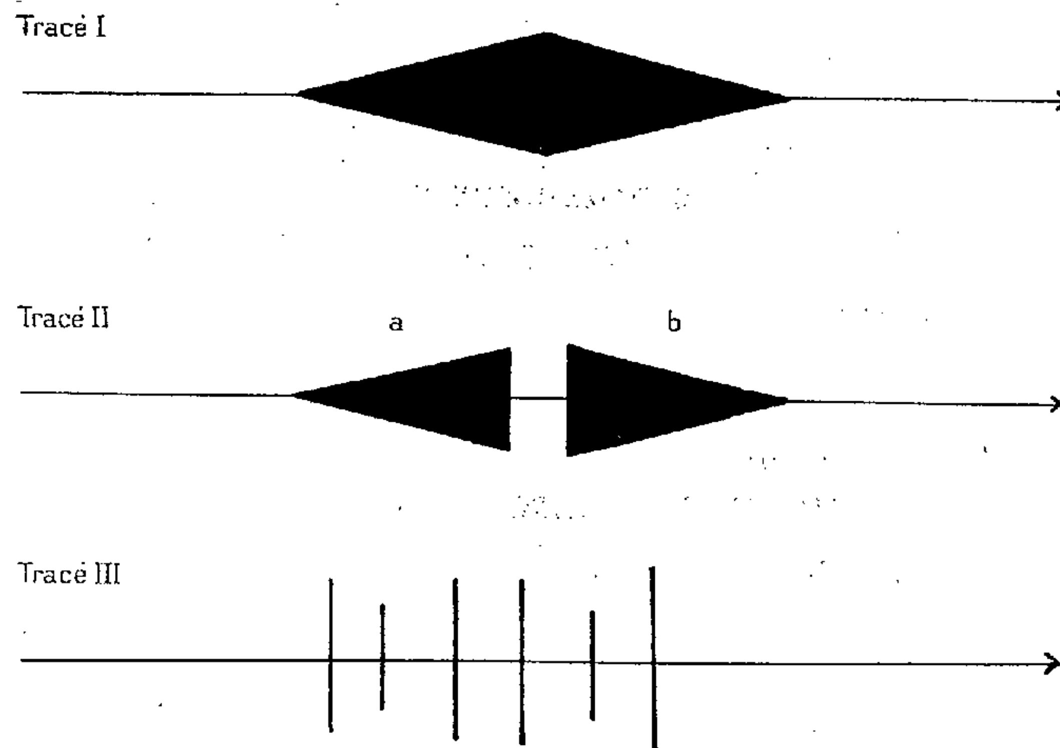
TABLEAU III.

	1.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.	10^{-4}.	10^{-5}.	10^{-6}.
				Observateur AI.			
Rouge.......	5	5	4,8	4	1,6	0,8	0,8
Blanc	5	5	4,9	4,9	3,8	0,9	0,65
Bleu	5	5	4,9	4,9	4,8	3,8	1,4
				Observateur CB.			
Rouge.......	4,9	4,8	3,7	2,2	1,9	1,7	1,62
Blanc	4,77	4,6	4,11	3,65	2,97	2,13	1,93
Bleu	4,9	4,9	4,75	4,6	4	2,7	1,9

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'un caractère physique réactogène essentiel de signaux acoustiques synthétiques déclenchant les phonotropismes dans le règne animal.* Note de M. **René-Guy Busnel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans un signal acoustique synthétique déclencheur de phonotropismes le facteur réactogène essentiel dans des limites de fréquence, propres à chaque espèce animale, réside dans les variations rapides et de grande amplitude du niveau acoustique, constituant un ou des régimes transitoires. Cette propriété physique de tels signaux s'étend à l'ensemble des phonotropismes actuellement connus dans le règne animal.

Nous avons montré que certains Orthoptères réagissaient par des taxies ou des cinèses diverses à des signaux acoustiques artificiels (1), (2). En poursuivant cette étude à l'aide de signaux de fréquence pure, ou de signaux rectangulaires, nous avons pu mettre en évidence que les réactions ne paraissaient pas liées à la fréquence entretenue, car se produisant dans des limites très étendues (qui, par exemple, vont de 50 à 50 000 Hz pour les *Tettigoniidæ* et de 500 à 20 000 Hz pour les *Acrididæ*) ce qui enlève à ce paramètre un caractère spécifique. Par contre, la forme du signal est essentielle. Si l'intensité acoustique du signal croît d'une manière très progressive pour ensuite diminuer avec la même vitesse, le signal est ineffectif (tracé I). Par contre,



si un tel signal, préalablement enregistré sur bande magnétique est séparé en deux parties par coupure de l'enregistrement, et que l'on diffuse l'une des deux parties (tracé II, *a* ou *b*), et ce, dans un sens ou dans l'autre, chaque fraction du signal initial devient réactogène. L'analyse oscillo-

(1) R. G. Busnel et W. Loher, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1557.
(2) R. G. Busnel et B. Dumortier, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 1751.

graphique de tels signaux montre que la coupure a introduit une variation soudaine et importante de l'intensité, constituant ce que l'on appelle en acoustique un régime transitoire. L'emploi de signaux de type rectangulaire, donnant des séries variables de transitoires isolés, en dehors desquels il n'y a aucun rayonnement d'énergie sonore (tracé III) confirme ces faits.

Les diverses manifestations des phonotropismes, bien qu'étant la plupart du temps, pour ces espèces, de même nature que celles observées avec les signaux naturels des insectes, ne se produisent d'ailleurs, avec les signaux synthétiques, que pour des seuils d'intensité plus élevés (40 à 65 dB pour les chants naturels des *Acrididæ* et des *Tettigoniidæ*, et 65 à 90 dB pour les signaux synthétiques).

Dans l'état actuel de nos possibilités d'analyse physique de tels signaux, nous considérons donc que ce sont les régimes transitoires, correspondant à des variations rapides de niveau de grande amplitude qui constituent, dans de larges limites de fréquence propres à chaque espèce, le caractère réactogène essentiel des signaux acoustiques artificiels, le rapport de la répartition dans le temps de l'énergie acoustique pouvant d'ailleurs varier dans des limites propres aux diverses espèces animales.

La sensibilité des insectes à des signaux acoustiques synthétiques caractérisés par un ou plusieurs transitoires, liée évidemment à des conditions physiologiques particulières dans chaque espèce (sexe, stade, état hormonal, conditions climatiques locales, etc.) s'apparente à la perception différentielle, phénomène décrit par J. Loeb (3) pour l'action de la lumière. Cette définition s'applique dans notre cas aux variations rapides et importantes de la pression acoustique transmises aux récepteurs par les fluides dans lesquels les animaux évoluent.

Ces réactions aux signaux acoustiques peuvent être groupées dans ce que l'on appelle le phonotropisme, terme proposé initialement par A. Kühn (4) et comprenant notamment des phonotaxies (réactions de déplacement orientées positives ou négatives) et des phonocinèses diverses (phonoréponses, attitudes, mouvements non orientés, etc.).

L'étude des nombreuses observations effectuées par les naturalistes sur des réactions animales à des sons artificiels (claquements de mains, coups de feu, bruits de piano mécanique, craquements de verre, coups de sifflet, signaux de sondeurs ultrasonores, bruits de moteurs, chocs de pierres, coups d'archet de violon, etc.) et l'analyse de ces bruits divers nous a montré que tous ces signaux avaient comme caractéristique essentielle la

(3) *Pflüger's Archiv.*, 54, 1893, p. 81-107.

(4) *Die Orientierung der Tiere im Raum*, Iéna, 1919.

présence d'au moins un régime transitoire d'attaque de grande amplitude, qui déclenche la ou les réactions, d'une manière semi-immédiate.

Les résultats obtenus expérimentalement sur des Orthoptères ont été confirmés sur un Batracien et des Oiseaux. Il est intéressant de remarquer que ces bruits artificiels divers déclenchent des phonotaxies ou des phonocinèses d'un grand nombre d'espèces animales, qui comprend notamment, chez les Insectes, outre les Orthoptères, les Diptères, les Hémiptères, certains Lépidoptères qui n'utilisent pas les sons naturels comme moyen d'information; enfin, parmi les Vertébrés, des phonotropismes identiques ont été déclenchés par des signaux artificiels ayant ces mêmes caractéristiques, chez les Poissons, les Batraciens, les Oiseaux, les Mammifères, et plus spécialement chez certains Mammifères marins.

Ces réactions animales aux régimes transitoires acoustiques sont souvent supra-normales par rapport à celles du comportement réactionnel normal aux sons émis par les individus d'une même espèce, et qui relèvent du domaine de la psychologie de l'information, elles sont en tous cas indépendantes de l'action psychopathologique de sons ou d'ultrasons émis avec un régime continu, ou discontinu, mais de très forte intensité et qui sont nociceptifs (crise audiogène, brûlures).

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence de la somatotrophine dans les suspensions de granulations acidophiles de l'hypophyse par son influence sur les cellules α du pancréas.* Note de M. **Marc Herlant**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration au Rat d'une suspension de granules acidophiles d'hypophyse de mouton isolés par centrifugation provoque d'une manière élective une hypertrophie et une hyperplasie des cellules α du pancréas, comparables à celles que l'on obtient par l'administration de somatotrophine purifiée.

La mise en évidence de la somatotrophine dans une suspension de granulations acidophiles de l'hypophyse, isolées par centrifugation différentielle, se heurte à de grandes difficultés. Nous avons démontré en effet, précédemment, que ces suspensions contenaient la corticotrophine [1], or, les tests qui s'appliquent à l'identification de l'hormone de croissance purifiée tels que la croissance pondérale et l'hypertrophie du cartilage de conjugaison tibial, s'avèrent d'un faible secours lorsque les deux hormones sont associées. Leurs effets antagonistes privent ces tests de toute signification.

Le recours à la surrénalectomie d'autre part abolit bien l'influence de la corticotrophine mais, si l'on se base sur les mêmes tests, elle ne permet

[1] M. Herlant, *Ann. Endocrinol.*, 14, 1953, p. 64.

pas d'établir une discrimination entre l'influence exercée par la suspension de granules acidophiles et celle manifestée par le liquide surnageant résultant de leur extraction. Nous avons montré en effet, que ce liquide contenait la thyrotrophine ([2]). Or, ainsi que nous l'avons constaté, celle-ci, par son action sur la thyroïde stimule également la croissance et l'hypertrophie des cartilages de conjugaison.

Une série de travaux récents ont suggéré l'existence d'un rapport entre l'hormone de croissance et les cellules α des îlots de Langerhans. Rappelons que chez l'embryon et chez l'enfant, les cellules α sont beaucoup plus abondantes que chez l'adulte ([3]), ([4]). On sait d'autre part, que la somatotrophine purifiée augmente l'excrétion de glucagon, dont la sécrétion est attribuée aux cellules α ([5]), ([6]).

Or, nous avons constaté que lorsqu'on compare entre eux, les pancréas de rats traités soit par le liquide surnageant résultant d'une centrifugation différentielle, soit par une suspension de granulations acidophiles, seule, cette dernière provoque une hypertrophie et une multiplication des cellules α au niveau des îlots de Langerhans.

Nos expériences ont été pratiquées chez des animaux surrénalectomisés pour éviter toute interférence d'une action due aux corticoïdes.

Un groupe de rats témoins reçoit des injections de la même solution de saccharose à 0,05 M que celle qui a été utilisée pour obtenir l'isolement des granulations acidophiles.

Un deuxième groupe d'animaux reçoit la suspension de granulations acidophiles d'hypophyse de mouton dans le saccharose à 0,05 M.

Un troisième groupe est traité par le liquide surnageant qui contient les gonadotrophines et la thyrotrophine.

Les animaux sont traités pendant 12 à 14 jours à raison de 1 cm^3 par jour dans chaque groupe.

Seuls, les animaux traités par la suspension de granulations acidophiles, montrent une hypertrophie manifeste des cellules α; ces éléments sont beaucoup plus élevés et forment un croissant périphérique beaucoup plus accusé que dans les deux autres groupes.

L'hyperplasie des cellules α a été confirmée par les résultats fournis par les numérations. Chez chaque animal, les pourcentages cellulaires ont été effectués sur un minimum de 10 îlots, les numérations ont été

([2]) M. Herlant, *Ann. Endocrinol.*, **13**, 1952, p. 611.

([3]) H. Ferner, *Amer. J. digest. diseases*, **20**, 1953, p. 301.

([4]) H. Ferner, *Das Inselsystem des Pankreas*, Verlag, Stuttgart, 1952.

([5]) J. Campbell, I. W. F. Davidson, W. D. Snair et H. P. Lei, *Endocrinol.*, **46**, 1950, p. 273 et 588.

([6]) J. Bornstein, R. Reid et F. G. Young, *Nature*, **168**, 1951, p. 903.

répétées sur les mêmes préparations traitées tantôt par la méthode de Gomori tantôt par l'azo-carmin.

Elles ont fourni les nombres suivants :

Traitement.	Animaux.	% de cellules α.
Témoins....................	5	22,86 ± 1,3
Liquide surnageant.........	6	23,07 ± 1,4
Suspension de granules......	8	32,53 ± 0,9

L'indice *t* entre les groupes 3 d'une part et les groupes 1 et 2 d'autre part est hautement significatif à 0,001.

Cet effet est-il bien attribuable toutefois à l'influence de l'hormone de croissance ? Pour le vérifier, nous avons administré à des rats normaux une préparation purifiée de somatotrophine et nous avons obtenu une action similaire sur les cellules α des îlots de Langerhans, même hypertrophie, même multiplication de ces éléments.

Six rats adultes ont été traités pendant 14 jours à raison de 10 U. R. par jour. Les pourcentages ont fourni les chiffres suivants :

Témoins............	6 rats	27,84 % ± 2
Injectés.............	6 »	37,78 % ± 2,5

L'indice *t* est significatif à 0,01.

Nous sommes donc en mesure de conclure que l'influence de la suspension de granules acidophiles sur les cellules α du pancréas est bien attribuable à la présence de somatotrophine celle-ci est uniquement localisée dans cette fraction hypophysaire.

NUTRITION. — *Sur la valeur alimentaire des protéines de la graine de Soumpe* (Balanites ægyptiaca *Del*). Note de M. **Francis Tayeau**, Mlle **Fernande Faure**, Mme **Jacqueline Séchet-Sirat** et Mme **Georgette Lévy**, transmise par M. Henri Devaux.

Le Soumpe (Simarubacées) est un arbre de 6 à 8 m de hauteur, que l'on rencontre dans diverses régions tropicales et particulièrement en A. O. F. Cet arbre donne un fruit, dont la pulpe de saveur sucrée est appréciée des autochtones. Ce fruit renferme une graine oléagineuse, qui fournit, avec une huile d'excellente qualité [1], un tourteau contenant la moitié de son poids de protéines; sur ces dernières, peu de recherches ont été effectuées.

---

[1] P. Créac'h, *Rev. Bot. Appl. Agr. Trop.*, 228-229, 1940, p. 578.

Après avoir décrit une technique d'extraction (2) et de purification (3) de ces protéines, nous avons étudié leur fractionnement par relargage (4) et par électrophorèse (5).

Le Soumpe se trouvant dans des régions où les populations souffrent souvent d'une carence alimentaire importante en aliments protidiques, nous avons cherché à préciser la valeur alimentaire de son tourteau. Pour cela, deux données s'avèrent nécessaires : la composition des protéines en aminoacides et leur digestibilité.

La chromatographie de partage sur papier nous ayant fourni la liste des aminoacides de ces protéines (5), nous en avons abordé le dosage. Certains, parmi ces aminoacides, ont pu être dosés par chromatographie quantitative : l'hydrolysat (obtenu par traitement des protéines à l'acide chlorhydrique 8 N à 100° et pendant 18 h) est neutralisé, puis déminéralisé par la technique à l'acétone chlorhydrique; les chromatogrammes sont réalisés avec les systèmes butanol-eau-acide acétique et phénol-ammoniaque-eau; les dosages sont effectués par spectrophotométrie après élution des spots. Les aminoacides suivants ont ainsi été dosés (le chiffre qui suit chaque aminoacide indique le pourcentage par rapport à la protéine) : acide aspartique (19), acide glutamique (25), glycocolle (17,3), alanine (1,5), valine (2,5), sérine (9,5), proline (2) et thréonine (1,2). Pour d'autres aminoacides, plus difficiles à doser par notre technique chromatographique, nous avons mis en œuvre les techniques chimiques (6) : cystine (1,8), méthionine (1,7), phényl-alanine (2,9), tyrosine (1,8), tryptophane (0,9), histidine (1,8), arginine (4,5) et lysine (5,2). La leucine et l'isoleucine enfin ont été dosées par la technique microbiologique (7) : leucine (3,8), isoleucine (2,8).

La digestibilité des protéines de Soumpe, déterminée suivant D. B. Jones et H. C. Waterman (8), donne un chiffre extrêmement voisin de celui correspondant aux protéines de l'Arachide (47 % pour le Soumpe, 48 % pour l'Arachide).

Les protéines de Soumpe ne sont donc pas très équilibrées au point de vue alimentaire : elles sont pauvres, notamment en méthionine, isoleucine, lysine, thréonine, valine et tryptophane. Leur digestibilité et leur teneur en aminoacides essentiels se montrent très légèrement inférieures à celles

---

(2) F. Tayeau et J. Despujols, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 82, 1944, p. 61.

(3) F. Tayeau et J. Despujols, *Ibid.*, 82, 1944, p. 69.

(4) F. Tayeau et J. D. Chelle, *Ibid.*, 82, 1944, p. 72.

(5) F. Tayeau et F. Faure, *Ibid.*, 92, 1954, p. 223 et 227.

(6) F. Faure et J. Séchet-Sirat, *Ibid.*, 93, 1955 (sous presse).

(7) G. Lévy et M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 221.

(8) *J. Biol. Chem.*, 52, 1922, p. 357.

de l'Arachide. Malgré cela, les protéines du Soumpe peuvent constituer un aliment de complément d'autant plus intéressant que la plante croît dans des régions où le déficit protidique se fait plus particulièrement sentir.

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'influence de la température sur la morphologie d'*Hypogastrura purpurascens (*Lubbock*), *Collembole Poduromorphe.* Note (*) de M. **Paul Cassagnau**, transmise par M. Albert Vandel.

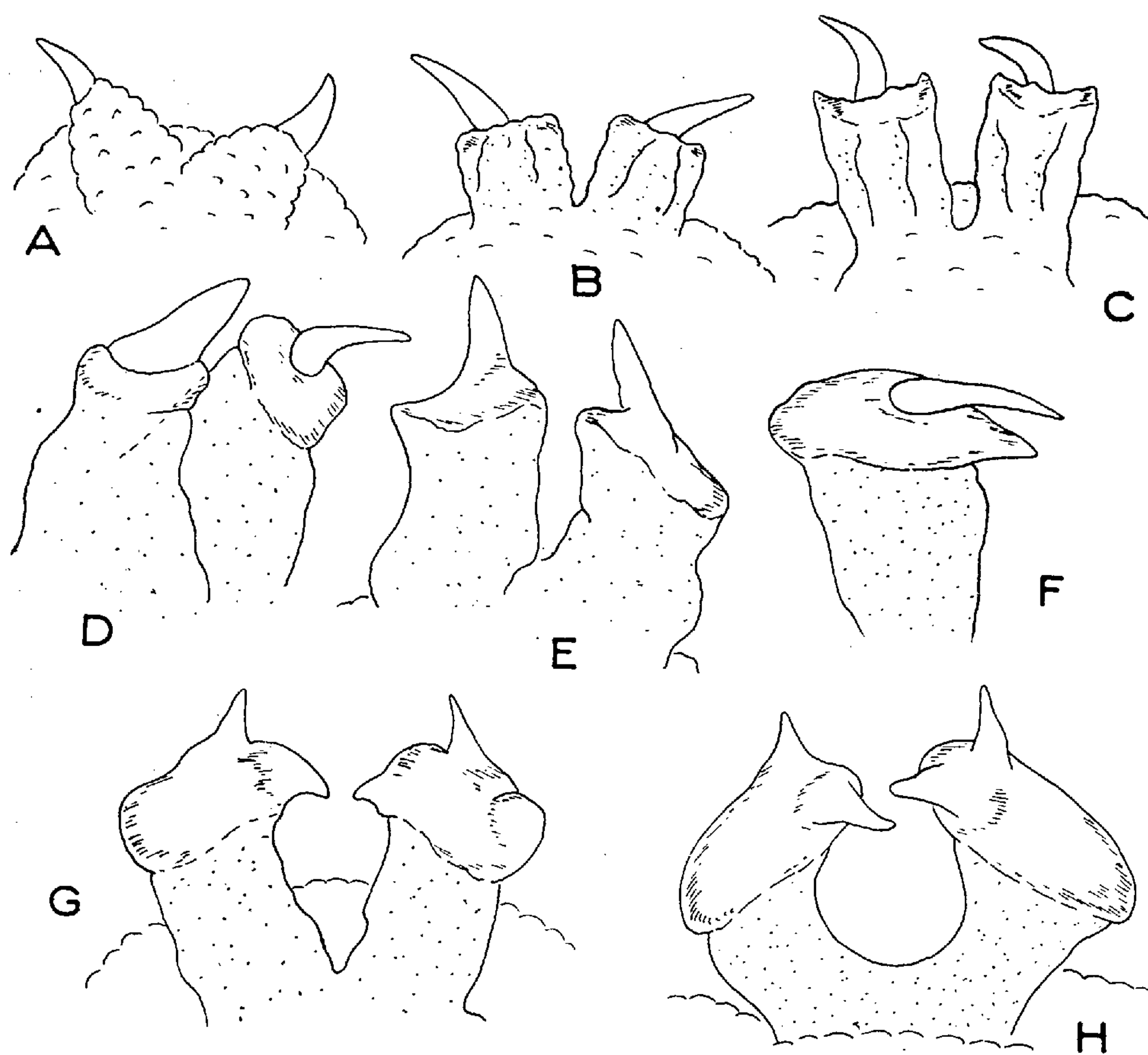
En 1927, Denis décrivait d'Italie le genre *Proxenyllodes* (*P. Folsomi*), à grain tégumentaire extraordinairement développé. Je décrivais moi-même en 1952 une deuxième forme du Midi de la France, *P. aberrans*. Gisin (1949) décrivit d'autre part en Suisse le genre *Ancistracanthella* (*A. Simoneti*) à épines anales extraordinaires [1]. Au cours de 1954, de nombreuses observations (étude de populations mixtes, d'individus en train de muer, etc.) m'amenèrent à la conclusion qu'il ne fallait voir dans ces prétendues espèces que des stades aberrants d'*Hypogastrura armata* s. str. Gisin (*P. Folsomi*), *H. Boldorii* Denis (*P. aberrans*) et *H. purpurascens* Lubbock (*A. Simoneti*). Nous indiquerons ici les premiers résultats obtenus à l'aide d'élevages chez *H. purpurascens*. *A. Simoneti* fut trouvé en mai et juin 1949 dans le terreau d'une ancienne serre à Genève. En 1954 je retrouvais l'« espèce » à Banyuls (2 mars, Vallée de la Baillaurie) en compagnie d'*H. purpurascens*, puis à Toulouse dans les mêmes conditions (avril); cette période correspondait à l'installation des beaux jours après un hiver particulièrement rude dans ces deux stations. On doit noter que dans le Midi de la France, pour *H. Boldorii* et *purpurascens*, l'optimum de développement se situe à la période la plus froide de l'hiver. Par la suite un millier d'individus non adultes de cette seconde espèce ont été élevés à diverses températures, l'hygrométrie étant maintenue en permanence aux alentours de la saturation.

Nous avons mis en évidence l'existence de deux formes : une forme A qui correspond très exactement à la diagnose de l'espèce telle qu'elle est donnée dans la littérature; une forme B définie par l'apparition de caractères aberrants sous l'effet d'une élévation de température incompatible avec un développement normal des individus. La température critique pour la manifestation de tels phénomènes, auxquels nous donnerons le nom d'*écomorphoses*, semble être comprise entre 8 et 10° pour l'espèce étudiée. Le processus est le suivant : si l'on soumet l'individu à des conditions défavorables (température supérieure à 10°), il muera sans s'accroître,

(*) Séance du 21 mars 1955.

(1) H. Gisin, *Mitt. Schw. Ent. Gesel.*, 22, n° 4, 1949, p. 394-396.

les mues successives n'ayant pour effet que le remaniement profond de sa morphologie et le développement d'épines anales extraordinaires (*fig.* ci-contre). Un retour aux conditions normales entraînera un retour à la constitution typique d'*H. purpurascens.* La forme B présente un cer-



tain nombre de caractères aberrants dont les plus importants sont une brachystomie très accentuée, la régression des pièces buccales jusqu'à complète disparition, une furca anormale (mucron difforme soudé à la dens globuleuse), un orifice génital absent ou régressé, des épines anales modifiées dans le sens *Ancistracenthella.*

Ce dernier caractère est le plus apparent. La figure ci-contre en résume l'évolution. On peut distinguer en gros trois stades : I. L'animal a encore des épines anales de type *Hypogastrura* mais des pièces buccales régressées; II. La papille devient subcylindrique et il s'y différencie un disque apical sclérifié et lisse (*fig.* B, C); III. La papille s'élargit distalement et l'épine s'y soude. Il se forme une, parfois deux et trois épines surnuméraires sur le disque (*fig.* F, G, H). C'est ce stade final qui correspond à la descrip-

tion donnée par Gisin pour le « genre » *Ancistracanthella*. Le tableau ci-dessous donnera une idée des pourcentages obtenus à diverses températures.

	Forme		Stade		
Températures.	A.	B.	I.	II.	III.
3– 5°(30 j).......	100 %	–	–	–	–
3– 5°(45 j).......	100	–	–	–	–
8–10°(30 j).......	96	4 %	2 %	2 %	–
10–12°(30 j).......	94	6	1,2	4,8	–
10–12°(45 j).......	80	20	–	20	–
16–20°(30 j).......	70	30	3,5	24	2,5 %
16–20°(45 j).......	60	40	–	15,5	24,5
16–20°(60 j).......	20	80	–	10	70

Ces pourcentages ne veulent que montrer l'aspect général d'un problème qui promet d'être fort complexe; ils n'ont pas de valeur absolue en eux-mêmes, de nombreux facteurs étant laissés pour le moment de côté. Ces écomorphoses donnent-elles naissance à des formes de résistance à la chaleur, de diapause estivale ? Conclure serait prématuré. Mais il s'avère dès maintenant indispensable de montrer la plus grande prudence devant certains caractères invoqués par le systématicien, les épines anales en particulier. Il est probable qu'un phénomène analogue chez les *Isotomidæ* est à l'origine des formes groupées par Stach dans le genre *Spinisotoma*.

BIOLOGIE. — *Sur le développement relatif des organes visuels et antennaires chez les fourmis*. Note de M. **Robert Stumper**, présentée par M. Maurice Caullery.

Le but de cette Note est d'attirer l'attention des biologistes sur certaines anomalies réelles ou apparentes du développement relatif des yeux composés et des antennes chez les fourmis, en particulier les ouvrières. L'acuité visuelle de ces insectes dépend essentiellement du nombre des ommatidies c'est-à-dire des dimensions et de la convexité des yeux composés. Nous négligeons les ocelles, dont les fonctions exactes demeurent toujours mal connues. Comme, chez les fourmis, les perceptions visuelles jouent en général un rôle secondaire vis-à-vis des perceptions tacto-olfactives, les antennes constituent des organes d'importance capitale dans leur comportement (orientation, reconnaissance des congénères, ennemis, etc.). L'acuité des perceptions tacto-olfactives dépend évidemment de la structure des antennes; celles-ci sont articulées, filiformes avec un épaississement terminal variable du funicule, dans lequel sont logés les organes récepteurs. En raison de la localisation de ces organes dans ces appendices mobiles et extériorisés, les fourmis sont capables de percevoir simultanément des sensations tactiles et chimiques. Cette association de deux sens, que A. Forel

a désignée par « sens topochimique », permet aux fourmis de relever des « cartes topographiques » de leur ambiance, pour employer un terme humain. Cette double perception est d'ailleurs accentuée par le fait que les objets peuvent être palpés simultanément par deux antennes symétriques.

Il semble évident que le rôle des antennes dépend dans une large mesure de leur longueur relative, car plus celle-ci est grande, plus grand est l'espace explorable par l'individu et mieux renseigné sera celui-ci sur les dangers ou avantages de son ambiance immédiate. Il est évident que l'acuité du sens topochimique dépend du nombre, de la disposition et de la structure des organes sensoriels afférents, dont le nombre paraîtra proportionnel à la longueur du funicule, mais aussi de son volume (épaisseur).

Rien ne nous empêche d'évaluer, par une première approximation, la valeur biologique des antennes par un chiffre, désigné : *indice d'efficacité antennaire* (*E. A.*), et qui est la longueur relative des antennes rapportée à la longueur de la fourmi. Dès lors on pourra facilement établir la corrélation entre la vision et le sens tacto-olfactif, en comparant ces indices au nombre des facettes des yeux composés.

Ayant examiné un assez grand nombre de fourmis (européennes et exotiques), nous avons constaté que l'indice d'efficacité antennaire varie dans de très larges limites suivant les espèces; ces limites étant comprises entre 12 et 95. Il est une constante assez nette pour les ouvrières des espèces monomorphes, mais varie chez les espèces polymorphes. Ainsi, pour les grandes ouvrières de *Messor barbarus*, l'indice *E. A.* se situe entre 20 et 30; pour les ouvrières moyennes entre 30 et 40 et pour les petites ouvrières entre 50 et 60. En général les « soldats » à forte carapace crânienne possèdent des antennes relativement petites; ce qui paraît biologiquement rationnel, ces individus étant moins vulnérables que les micros, pour lesquels une meilleure exploration de l'ambiance paraît plus nécessaire.

Cependant le problème qui nous occupe davantage est la corrélation entre les dimensions des yeux composés et l'indice antennaire. Alors qu'on devrait s'attendre à l'existence d'une corrélation négative, en ce sens que l'inacuité de la vision serait compensée par une acuité accrue du sens tacto-olfactif, on constate que cette déduction n'est pas confirmée. Il existe même des espèces aveugles ou microphtalmes à antennes très courtes (indice 12-15, comme chez les *Eciton*, *Anomma*, etc.) et des espèces à yeux nettement développés, mais à antennes démesurément longues (indice 90, par exemple *Leptomyrmex erythrocephalus*, *Diacamma holosericeum*, *Aphænogaster loriai*). Ces anomalies, se retrouvent dans toutes les sous-familles, même chez des Ponérines, fourmis primitives à vie hypogée.

On pourra, dans une certaine mesure, assimiler les fourmis aveugles aux insectes cavernicoles avec caractères généraux suivants : 1° Dépigmen-

tation; 2° Régression ou absence d'yeux et 3° développement excessif des appendices, notamment des antennes. Si ces trois caractères adaptatifs sont biologiquement compréhensibles, il est moins compréhensible que les fourmis aveugles ou microphtalmes ne suivent pas la règle. Chez certaines espèces nettement hypogées, par exemple du groupe *Lasius flavus*, on constate une dépigmentation partielle combinée à une réduction des yeux composés, alors que leur indice antennaire est normal. Une étude systématique de ces données morphologiques nous paraît d'ailleurs nécessaire.

Ces anomalies, qui mettent d'ailleurs en lumière le côté problématique des fonctions et du rôle attribués aux antennes, nous paraissent assez intéressantes et elles constituent un sujet de recherches dépassant le cadre de la myrmécologie et ouvrant peut-être certaines perspectives inattendues à la biologie générale.

BIOLOGIE. — *Le déterminisme hormonal des caractères sexuels d'*Orchestia gammarella *(Crustacé Amphipode)*. Note de Mme **Hélène Charniaux-Cotton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La résection complète des glandes androgènes des ♂ d'*O. g.* entraîne la régénération des appendices mâles dans la forme indifférenciée. L'implantation d'un ovaire immature aux ♂ opérés induit la formation d'oostégites. La vitellogenèse des ovocytes de l'implantat est possible et les oostégites acquièrent alors des soies ovigères.

J'ai relaté dans une précédente Note [1] la découverte d'une glande endocrine chez les mâles d'*Orchestia gammarella*, responsable de la différenciation des caractères sexuels primaires et secondaires mâles. J'appelle cette glande : « la *glande androgène* ».

Cette glande est accolée au canal déférent, en position subterminale. Son implantation élective chez les ♀ en reproduction induit l'apparition des caractères sexuels secondaires ♂ : transformation des gnathopodes ♀ en gnathopodes ♂, élargissement des 7e péréiopodes. Les oostégites ne sont pas inhibés ; si on les ampute, ils régénèrent. Les ovaires de l'hôte sont complètement transformés en testicules ; vers la 4e ou 5e mue post-opératoire ils sont bourrés de spermatozoïdes. L'implantation de la glande chez des ♀ ovariectomisées provoque également la masculinisation des caractères sexuels secondaires, ce qui prouve l'action directe de la glande sur ceux-ci.

Depuis cette publication, plusieurs ♀ ayant reçu une glande androgène alors qu'elles étaient en reproduction, ont dépassé la 5e mue post-opératoire. Quatre d'entre elles sont sacrifiées après la 7e mue post-opératoire. Sur l'extrémité postérieure de leurs ovaires transformés en testicules,

---

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780.

s'est développé un canal déférent plus ou moins long. L'implantat a été retrouvé par dissection, en parfait état. Chez une femelle qui avait reçu la glande alors qu'elle était immature, est apparu à la 6ᵉ mue post-opératoire, une apophyse génitale gauche, à laquelle aboutit un canal déférent. J. J. Legrand (²) par implantation de testicule à des ♀ d'Isopodes terrestres a également obtenu le développement des tractus mâles.

Lors de ma précédente Note, je n'avais pu obtenir la disparition des caractères sexuels mâles chez les ♂ ayant subi la résection de leurs glandes. Des coupes ont montré que cette résection n'était pas complète et qu'une ou plusieurs portions de la glande étaient restées en place. J'ai modifié la technique opératoire et ai pu réaliser l'ablation complète des deux glandes. Un gnathopode de la 2ᵉ paire est amputé immédiatement après la 1ʳᵉ mue post-opératoire. A la 2ᵉ mue post-opératoire le gnathopode régénère sous une forme indifférenciée (³). Lors des mues suivantes, le régénérat garde la même forme. Si l'on ampute le 7ᵉ péréiopode, le régénérat ne s'élargit pas. J'ai obtenu jusqu'à présent ces résultats chez cinq mâles. Les testicules de deux d'entre eux avaient été laissés en place; ils n'ont pas encore été observés.

Ainsi en l'absence complète des deux glandes androgènes, la différenciation des caractères sexuels secondaires mâles ne peut plus se faire; la présence ou l'absence des testicules est indifférente. Ces nouveaux résultats complètent la démonstration de l'induction des caractères sexuels secondaires mâles par l'action hormonale de ces glandes.

Déterminisme des caractères sexuels secondaires femelles. — Chez des mâles ayant subi la résection complète de leurs glandes androgènes est implanté un ovaire prélevé sur une jeune ♀. Jusqu'à présent, deux ♂ ont mué deux fois depuis l'implantation. A la 2ᵉ mue post-opératoire *sont apparus de petits oostégites.*

Chez l'un des mâles, entre la 3ᵉ et la 4ᵉ mue post-opératoire, les ovocytes de l'implantat ont accompli leur vitellogénèse (le fait que la vitellogenèse puisse se déclencher chez un ♂ apporte un élément nouveau au problème de son déterminisme). A la 4ᵉ mue post-opératoire, les oostégites ont acquis des soies ovigères; ceci vérifie que la présence des soies ovigères est sous la dépendance de la vitellogenèse, comme nous l'avons montré antérieurement (⁴). Les gnathopodes et les 7ᵉ péréiopodes femelles sont semblables à la forme indifférenciée (³); l'implantation de l'ovaire ne modifie pas les régénérats de ces appendices.

Ces nouvelles expériences démontrent pour la première fois chez un

---

(²) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2030 et 239, 1954, p. 108.
(³) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 83, 1949, p. 158-176.
(⁴) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2570 et 236, 1953, p. 141.

Crustacé le déterminisme hormonal des caractères sexuels secondaires femelles. L'étude du tissu endocrinien de l'ovaire est en cours. L'hormone femelle ne peut agir qu'en l'absence d'hormone mâle.

Conclusions. — Les résultats déjà obtenus démontrent le déterminisme hormonal des caractères sexuels secondaires des deux sexes chez *O. g.* Les caractères primaires mâles sont déterminés par l'action de la même glande que les caractères secondaires. Il en est probablement de même chez les ♀ ; mes expériences en cours ne me permettent pas encore de l'affirmer.

BIOLOGIE. — *Recherches sur la toxicité des extraits du Ver marin* Bonellia viridis. Note de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La toxicité de l'extrait aqueux de *Bonellia viridis* est mise en évidence par l'effet lytique qu'il exerce sur la gastrula de l'oursin *Paracentrotus lividus*. Cet effet est fortement accéléré en présence de lumière. L'exposition préalable à la lumière provoque la décoloration de l'extrait et la perte de ses propriétés lytiques. Des résultats analogues sont obtenus avec des solutions de Bonelline.

Au cours de ses recherches sur le problème de la détermination du sexe chez le Ver marin *Bonellia viridis*, Baltzer (1), (2) a montré que les extraits aqueux des tissus de ce ver sont toxiques pour des organismes très variés (Paramécies, divers infusoires marins, embryons d'oursins, Tubifex). Des fragments de trompes ingérés par des Daphnies ou des têtards d'Amphibiens sont toxiques pour ces organismes. Les mâles de Bonellie sont également sensibles aux effets toxiques de l'extrait aqueux. Baltzer a discuté les relations éventuelles entre la toxicité et les propriétés masculinisantes des extraits tissulaires de *Bonellia viridis*.

Le fractionnement de ces extraits en vue de la séparation et de l'identification du matériel masculinisant nous a conduit à examiner leur toxicité. L'extrait aqueux brut est préparé à partir des trompes et des tissus externes des vers. Ceux-ci sont desséchés dans un dessiccateur, à la température ordinaire, puis broyés au mortier. L'extrait sec obtenu, soit 2,20 g, est mis dans 100 cm^3 d'eau de mer pendant 6 h à la température ordinaire. L'extrait aqueux fortement coloré en vert est ensuite clarifié par centrifugation.

Pour les tests de toxicité nous utilisons la jeune gastrula de l'oursin *Paracentrotus lividus*. L'addition de 1 cm^3 de cet extrait aqueux à 50 cm^3 d'une suspension de gastrulas dans l'eau de mer provoque en quelques

(1) F. Baltzer, *Mitt. Naturf. Ges. Bern*, 8, 1924, p. 98-117.
(2) F. Baltzer, *Rev. Suisse Zool.*; 32, 1925, p. 87-93.

secondes l'arrêt des mouvements ciliaires. Les embryons ainsi immobilisés se déposent au fond du cristallisoir. La lyse débute après quelques minutes. Elle se signale tout d'abord par la présence de petites cellules rondes faisant saillie à la périphérie de la gastrula. Leur nombre croît rapidement. Les cellules perdent leur cohésion; elles prennent un aspect granuleux et leurs contours s'atténuent. Les structures embryonnaires encore discernables s'effacent peu à peu, laissant une masse d'aspect mûriforme. Des cellules se détachent à la périphérie et se dispersent. Le passage de matériel intracellulaire dans le milieu rend celui-ci opalescent.

Si les jeunes gastrulas sont laissées à l'obscurité, au contact de l'extrait aqueux dilué, la lyse est considérablement retardée (elle n'apparaît qu'après plusieurs heures en général). Après report à la lumière la lyse est totale en 2 à 3 mn. L'exposition de l'extrait aqueux pendant une durée suffisante à la lumière du jour, entraîne la décoloration complète de l'extrait et la perte de ses propriétés lytiques. Seul subsiste un effet inhibiteur, d'ailleurs faible, sur le développement de l'embryon.

Le fractionnement de ces extraits aqueux, contrôlé par le test de toxicité sur la gastrula d'oursin, nous a fourni les précisions suivantes. L'extrait aqueux (préparé avec de l'eau distillée) et épuisé par l'éther, laisse un résidu aqueux dépourvu de propriétés lytiques. Celles-ci passent intégralement avec le matériel soluble dans l'éther. Nous avons remarqué que l'extraction par l'éther du matériel lytique n'est pas possible à partir d'un extrait aqueux alcalinisé. Des combinaisons insolubles dans l'éther apparaissent ainsi susceptibles d'être formées entre les bases et le matériel lytique. Par contre, ce matériel peut être extrait de sa solution dans l'éther par les solutions aqueuses chlorhydriques. Nous avons également observé que l'hydrolyse acide (SO_4H_2 N pendant 30 mn à 100° C) ou alcaline (NaOH N pendant 30 mn à 100° C) ne détruit pas l'activité lytique. Celle-ci est complètement perdue après oxydation de l'extrait par le perhydrol. Après extraction des substances cétoniques par la méthode de A. Girard et G. Sandulesco ([3]), on constate que l'activité lytique reste dans la fraction non cétonique.

La présence de pigments dans les fractions actives et le rôle joué par la lumière au cours de la lyse nous ont incité à examiner tout particulièrement les pigments. C'est ainsi qu'un pigment vert, la Bonelline, extrait selon la méthode décrite par E. Lederer ([4]) s'est montré capable de lyser les jeunes gastrulas d'oursins en présence de lumière. A l'obscurité la lyse est considérablement ralentie. L'insolation préalable de la solution verte de Bonelline entraîne sa décoloration et la perte de ses propriétés lytiques.

([3]) *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1936, p. 1095-1107.

([4]) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 528.

Le fractionnement par chromatographie sur colonne de célite à pH 7,6, selon E. Bueding et H. W. Yale ([5]), du matériel extrait à l'éther, donne quatre fractions. L'activité lytique passe dans la première fraction éluée par le chloroforme pur. Cette fraction présente le spectre d'absorption de la Bonelline. Le produit obtenu au cours du lavage terminal de la colonne de célite par l'alcool butylique présente également une activité lytique, mais celle-ci est très faible.

Ces observations nous permettent de tirer la conclusion suivante : l'effet lytique exercé par l'extrait aqueux de Bonellie est lié à la présence de pigments. Cet effet est accéléré à la lumière. La Bonelline dans les conditions où elle est préparée apparaît comme responsable des effets lytiques de l'extrait. Il n'est pas exclu cependant, comme le montrent les chromatographies sur célite, que d'autres pigments présents en petite quantité dans l'extrait participent à l'action lytique.

La présence de ces pigments dans les tissus de la Bonellie apparaît susceptible de rendre compte de son comportement lucifuge et de ses habitudes nocturnes. La lumière exercerait un effet phototoxique sur les tissus sensibilisés par les pigments. Il est en effet facile d'observer chez les Bonellies exposées à la lumière une altération progressive des tissus pigmentés entraînant à plus ou moins brève échéance la mort de l'animal.

GÉNÉTIQUE. — *Transfert interspécifique d'un caractère héréditaire chez des bactéries du genre* Hemophilus. Note de M. **Pierre Schaeffer** et Mme **Evelyne Ritz**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La transformation d'*H. influenzæ* par un acide désoxyribonucléique d'*H. parainfluenzæ* est décrite. Sa fréquence est faible et variable par rapport à celle de la transformation intraspécifique correspondante.

Le phénomène, dit de transformation, par lequel un caractère héréditaire est transmis d'une souche bactérienne donneuse à une autre réceptrice, au moyen d'une préparation d'acide désoxyribonucléique (ADN), n'a été observé jusqu'à présent qu'entre souches de même espèce. En rapportant le premier cas de transformation interspécifique, nous en soulignerons certaines caractéristiques qui devraient rendre son étude particulièrement instructive.

On sait, par les travaux de H. E. Alexander et G. Leidy ([1]), qu'il est possible de transformer certaines souches d'*Hemophilus influenzæ* (*H. i.*) et, en particulier, la souche Rd, mise à notre disposition par cet auteur.

([5]) *J. Biol. Chem.*, **193**, 1951, p. 411-423.

([1]) *J. Exp. Med.*, **97**, 1953, p. 17 et 467.

Les souches donneuses marquées qui fournissent l'ADN ont, jusqu'à présent, été dérivées, par mutation ou transformation antérieure, soit de la souche réceptrice elle-même (homotransformation), soit d'autres souches de la même espèce (isotransformation). Nous avons constaté que la transformation d'*H. i.* a lieu également, bien qu'avec une fréquence moindre, lorsque l'ADN provient d'une souche d'*H. parainfluenzæ* (*H. p.*), dans le cas particulier, la souche A 61 de la collection de l'Institut Pasteur. Nous parlerons d'hétérotransformation lorsque, comme dans ce dernier cas, la systématique bactérienne actuelle conduit à classer donneur et récepteur dans des espèces différentes.

Pour qu'en dépit de sa rareté l'hétérotransformation puisse être clairement mise en évidence, il est indispensable que le caractère transmis soit l'expression d'un évènement mutationnel unique et suffisamment rare, et aussi qu'il se prête à l'isolement sélectif de chaque bactérie qui le possède. La résistance aux fortes concentrations de streptomycine (Sm) étant le seul caractère connu, chez les hémophiles, qui satisfasse à ces conditions, c'est lui qui fut employé.

Dans les expériences dont les résultats sont rapportés ici, le récepteur est *H. i.* Rd. Selon qu'il s'agit d'homo- ou d'hétéro-transformation, l'ADN provient de *H. i.* Rd/Sm ou de *H. p.* A 61/Sm, deux souches résistantes à l'antibiotique obtenues par mutation spontanée. Les conditions expérimentales adoptées, qui seront décrites ailleurs, sont celles qui ont donné les fréquences d'homotransformation les plus élevées. Le tableau ci-dessous présente les résultats de trois expériences indépendantes.

Exp. n°	Fréquence de transformation homotypique.	hétérotypique.	Homo/Hétéro.
1	1/1000	$1/2{,}0.10^5$	200
2	1/210	$1/1{,}8.10^6$	8 600
3	1/500	$1/1{,}0.10^7$	20 000

Les fréquences mentionnées sont déterminées simultanément, dans chaque expérience, sur des parties aliquotes d'une même culture. Les préparations d'ADN, d'ailleurs peu purifiées, ont été les mêmes dans les trois expériences; l'ADN est ajouté en excès. La population bactérienne soumise, pendant 15 mn, à l'action de l'ADN, est voisine de 10^7 bactéries; au moment de l'étalement sur gélose à la Sm, soit 2 h plus tard, elle est encore inférieure à 10^8, ce qui explique que les témoins non traités n'aient jamais montré de résistants spontanés : ceux-ci ne se rencontrent en effet régulièrement que dans des populations bactériennes 100 fois plus grandes. L'existence de l'hétérotransformation ne fait donc aucun doute.

Les deux caractéristiques remarquables de la transformation hétérotypique, à en juger par ces expériences, sont d'abord sa rareté relative,

par comparaison avec la fréquence de la transformation homotypique, ensuite et surtout la variabilité du rapport des fréquences des deux types de transformation, mesurées sur une même culture au même moment. Nous nous attendions, en effet, à ce que ce rapport fût constant, et à ce qu'il pût être pris comme une mesure de la parenté des deux espèces, au moins au voisinage du locus « streptomycine ». L'existence de cette variabilité suggère que les facteurs physiologiques qui établissent « l'état transformable » ou état de compétence d'une culture, peuvent varier avec le type de transformation envisagé; aussi longtemps que cette variabilité échappe à notre contrôle, elle nous empêche de considérer les fréquences de transformation comme une mesure de la probabilité d'un phénomène nucléaire.

Quelques essais de transformation de *H. p.* A 61 sont jusqu'à présent restés infructueux, quelle qu'ait été l'origine (*H. p.* A 61/Sm ou *H. i.* Rd/Sm) de l'ADN employé. Que l'hétérotransformation soit ou non un phénomène à sens unique, elle pose le problème de l'espèce bactérienne : est-on fondé, sur la foi de différences biochimiques, à considérer comme espèces distinctes des souches capables d'échanger des gènes ? L'étude biologique de diverses populations d'animaux et de plantes a déjà conduit à donner à cette question une réponse négative (²).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'activité du cuivre, en tant qu'oligoélément, dans l'assimilation minérale de l'*Hevea brasiliensis. Note de MM. **Patrice Compagnon** et **Edmond-R. Beaufils**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On sait que les besoins minéraux des plantes ne se limitent pas aux trois éléments classiques des fumures chimiques (azote, phosphore et potassium), mais que de nombreux autres métaux interviennent à des doses très faibles (oligoéléments de Gabriel Bertrand). Dans le cas des cultures tropicales, on peut citer notamment une expérience d'engrais appliquée au palmier à huile en sol pauvre, démontrant qu'une fumure dite « complète » était sans effet si l'un au moins des éléments cuivre, zinc, manganèse, magnésium ou bore n'était pas présent (¹). Par ailleurs, nous avons signalé à plusieurs reprises (²), à l'Institut des Recherches sur le Caoutchouc en Indochine, le rôle important que peut jouer le cuivre dans le métabolisme de l'hévéa. On notera l'intérêt spécial que présente l'hévéa pour des études de ce genre, du fait des facilités

(²) E. Mayr, *Advances in Genetics*, 2, 1948, p. 205.

(¹) M. Ferrand, A. Bachy et M. Ollagnier, *Oléagineux*, 6, 1951, p. 629.

(²) P. Tixier et E. R. Beaufils, *Arch. Rubbercultuur* (Extra nummer 1, 1953), p. 70; P. Compagnon, P. Tixier et G. Roujansky, *Arch. Rubbercultuur* (Extra nummer 1, 1953), p. 64.

qu'offre la récolte du latex par saignée pour déterminer les variations de la production de caoutchouc et celles des éléments minéraux dans le latex sous l'influence des facteurs que l'on modifie.

Une récente expérience d'engrais nous a permis de mettre en évidence que l'apport de cuivre au sol avait rapidement une action positive sur l'assimilation de la potasse et du phosphore par l'hévéa (tableau). Cette expérience concerne une replantation où la production en caoutchouc était anormalement faible et pour laquelle un diagnostic foliaire avait décelé des carences en potasse, chaux et cuivre. Les apports, réalisés sur cinq répétitions comprenant chacune un motif témoin, ont été effectués le 1er janvier 1954, peu avant la période de refoliation, sous forme de SO_4Cu pour le cuivre, de KCl pour le potassium et de $Ca(OH)_2$ pour le calcium. On a mesuré les teneurs en K_2O et en P_2O_5 des feuillages avant épandage (31 décembre 1953) et après épandage (8 mai 1954), en pour cent du poids des feuilles sèches; les valeurs obtenues ont permis de calculer le rapport de variation R pour la période considérée et d'en déduire dans chaque cas la surassimilation relative S attribuable à l'effet du cuivre. La première partie du tableau fait nettement ressortir l'augmentation systématique (hautement significative à une seule exception près) ainsi observée; elle montre également la corrélation étroite entre les rapports de variation des teneurs en potassium et en phosphore, et aussi que les motifs ayant les rapports de variation les plus élevés correspondent à « Cu seul » et à « Ca + K + Cu ».

Influence du cuivre sur l'assimilation en K_2O et P_2O_5 et sur la production de caoutchouc.

Apport au sol.		Rien.	Cu.	Ca.	Ca + Cu.	K.	K + Cu.	Ca + K.	Ca + K + Cu.	Moyenne sans Cu.	Moyenne avec Cu.
K_2O.	R.......	1,98	2,51	1,97	2,33	2,11	2,14	2,07	2,40	2,03	2,34
	S (%)....	26,8		18,3		1,4 (n. s.)		15,9		15,3	
P_2O_5.	R.......	1,15	1,46	1,16	1,37	1,26	1,33	1,35	1,46	1,23	1,41
	S (%)....	27,0		18,1		5,5 (n. s.)		8,1		14,6	
A_t (kg/ha)........		0	26	71	−17	100	103	50	93	–	
A_{Cu} (kg/ha)		+ 26		− 88		+ 3		+ 34		–	

(n. s.) : non significatif.

On a déterminé, d'autre part, la production de caoutchouc des différents motifs, en kg/ha, pour la période allant de mai 1954 à janvier 1955; la deuxième partie du tableau indique l'augmentation de production par rapport au témoin (A_t) et l'augmentation de production attribuable au cuivre (A_{Cu}). La carence des éléments K, Ca et Cu est bien confirmée puisque chacun de ces éléments, apporté seul, augmente significativement la production.

Quant aux apports combinés, ils provoquent vraisemblablement des interactions dans le sol ou dans la plante dont l'effet est soit favorable (K + Cu),

soit défavorable (Ca + Cu), constatation qui confirme divers résultats antérieurs ([3]).

L'un de nous, commentant l'effet de stimulation de la production très spectaculaire que l'on obtient par injection des hévéas au moyen d'oligoéléments ou par application d'un enduit à base d'hormone de croissance avait suggéré ([4]) que cette stimulation pourrait résulter d'une activation des réactions d'oxydation dans le métabolisme cellulaire, lesquelles sont susceptibles de fournir l'énergie nécessaire à l'accumulation des ions dans les cellules. On avait observé en effet que, en même temps qu'une augmentation de la production de latex, il se produisait un enrichissement du latex en élément minéraux. Une théorie semblable pourrait rendre compte de l'influence positive de l'oligoélément cuivre sur l'assimilation par les racines des éléments plastiques potassium et phosphore. Il serait intéressant de savoir si l'application d'hormones de croissance, signalées comme capables d'intervenir dans les réactions enzymatiques impliquées dans les phénomènes respiratoires, provoque également un accroissement de l'assimilation du potassium et du phosphore par les plantes.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

([3]) E. R. Beaufils, *Arch. Rubbercultivation*, 1955, (sous presse),

([4]) P. Compagnon et P. Tixier, *Arch. Rubbercult.*, (Extra nummer 1, 1953), p. 31, 32 et 40.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 14 février 1955.)

Note présentée le 31 janvier 1955, de MM. *Maurice Michel* et *André Charles François*, Relation entre l'influence des antibiotiques sur la croissance du Porc et l'inhibition des désaminases de la flore intestinale :

Page 809, accolades du tableau : sous la même accolade doivent figurer 18 h, 42 h et 66 h.
» 810, dans la figure, *au lieu de* rH_3, *lire* NH_3.

(*Comptes rendus* du 21 février 1955.)

Note présentée le 14 février 1955, de MM. *François Pierrot* et *Henri Wahl*, Copulation des diazoïques sur le méthyl-2 benzothiazole. II :

Page 880, 9e ligne, *au lieu de* diméthyl-2.2 benzothiazolium, *lire* diméthyl-1.2 benzothiazolium.

